



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS — IMPRIMERIE DE PILLET FILS AIN
RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPP,
F. LE BLANC, A. SCHEURER-KESTNER ET AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, C. G. FOSTER, A. GIRARD, A. LIEBEN,
A. RICHE, A. ROSING, THOYOT, A. VÉE et E. WILLM

NOUVELLE SÉRIE
TOME TROISIÈME

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET CIE
à Paris, 77, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1865
SEPTIÈME ANNÉE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

LETTRE DE M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE.

Paris, le 30 novembre 1864.

Monsieur le Président,

J'ai l'honneur de vous informer que, par décret du 27 novembre 1864, rendu sur ma proposition, la *Société chimique de Paris* vient d'être reconnue établissement d'utilité publique, et que ses statuts ont été approuvés selon la teneur arrêtée par le conseil d'Etat.

Vous trouverez ci-joint ampliation du décret et expédition, en due forme, des statuts.

Quant au règlement intérieur de la Compagnie, vous voudrez bien, Monsieur le Président, le soumettre ultérieurement à mon approbation, conformément à l'article 18 (nouveau) des statuts.

Recevez, Monsieur le Président, l'assurance de ma considération la plus distinguée.

Le ministre de l'instruction publique,
V. Duruy.

NAPOLÉON, par le grâce de Dieu et la volonté nationale, Empereur des Français,

A tous présents et à venir, salut.

Sur le rapport de notre ministre secrétaire d'Etat au département de l'Instruction publique,

Vu la demande formée par la Société chimique de Paris,

Notre Conseil d'Etat entendu,

Avons décrété et décrétons ce qui suit :

Article 1er. — La Société chimique de Paris est reconnue comme établissement d'utilité publique.

Art. 2. — Les statuts de la Société sont approuvés tels qu'ils sont annexés au présent décret.

Aucune modification ne pourra y être faite sans notre autorisation.

Art. 3. — Notre ministre secrétaire d'Etat au département de l'Instruction publique est chargé de l'exécution du présent décret.

Fait au palais de Compiègne le 27 novembre 1864.

Signé : NAPOLÉON.

Par l'Empereur :

Le ministre secrétaire d'Etat au département de l'Instruction publique,

Signé : V. Duruy.

Pour ampliation :

Le secrétaire général,

Charles Robert.

STATUTS

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Reconnue comme Établissement d'utilité publique

PAR DÉCRET DU 27 NOVEMBRE 1864

ARTICLE 1er. — La Société chimique de Paris a pour objet l'avancement et la propagation des études de chimie générale et appliquée. Elle y concourt par ses travaux, par la publication des mémoires de ses membres, par des leçons publiques, par des prix et des encouragements.

ART. 2. — Aucune communication ou discussion ne peut avoir lieu sur des objets étrangers à la chimie ou aux sciences qui s'y rattachent.

ART. 3. — La Société se compose de membres honoraires, de membres résidents et de membres non résidents.

Les Français et les Étrangers peuvent également en faire partie.

ART. 4. — Les conditions à remplir pour devenir membre de la Société sont les suivantes : 1° d'être présenté par deux membres qui auront adressé une demande signée; 2° d'obtenir à la séance suivante les suffrages de la majorité des membres présents.

ART. 5. — Le nombre des membres honoraires nationaux ou étrangers ne peut dépasser vingt.

ART. 6. — Le nombre des membres résidents et non résidents est illimité.

ART. 7. — L'administration de la Société est confiée à un conseil composé :

1° Des membres du bureau ;

2° De douze autres membres résidents de la Société désignés par l'élection.

ART. 8. — Pourront être élus, en outre, pour faire partie du conseil,

quatre membres résidant en province, lesquels auront voix délibérative dans le conseil lors de leur présence à Paris.

Le conseil est présidé par le président de la Société.

ART. 9. — Le bureau est composé de :

1 président;
4 vice-présidents;
2 secrétaires;
2 vice-secrétaires;
1 trésorier;
1 archiviste.

ART. 10. — Le président est élu pour un an.

Les vice-présidents sont nommés pour deux ans.

Deux d'entre eux sont remplacés chaque année.

Les secrétaires et les vice-secrétaires sont élus pour deux ans.

Le trésorier et l'archiviste pour trois ans.

ART. 11. — Le président et les vice-présidents ne sont pas rééligibles immédiatement dans les mêmes fonctions.

ART. 12. — Parmi les douze membres du conseil qui résident à Paris et qui ne font pas partie du bureau, quatre sont remplacés chaque année à tour de rôle.

ART. 13. — Le président est choisi à la majorité relative parmi les quatre vice-présidents de l'année précédente.

Tous les membres de la Société sont appelés à participer à son élection, soit directement, soit par correspondance.

ART. 14. — Les autres membres du bureau, les membres du conseil et les membres honoraires sont élus à la majorité absolue des membres présents.

ART. 15. — Les ressources de la Société se composent : 1° du droit d'admission des membres; 2° de la cotisation annuelle des membres résidents et non résidents, et dont le montant est fixé par le règlement administratif de la Société; 3° du revenu des biens et valeurs appartenant à la Société; 4° du produit des amendes; 5° des dons et legs que la Société est autorisée à recevoir; 6° des subventions qui peuvent lui être accordées par l'État.

ART. 16. — La Société règle annuellement le budget de ses dépenses.

Dans la première séance de chaque année le compte détaillé de

recettes et dépenses de l'année révolue sera soumis à l'approbation de la Société ; ce compte rendu sera publié dans le *Bulletin*.

ART. 17. — En cas de dissolution de la Société, tous ses membres sont appelés à décider sur la destination à donner à ses propriétés.

ART. 18. — Un *réglement* particulier, soumis à l'approbation du ministre de l'Instruction publique, détermine les conditions d'administration intérieure, notamment le montant des droits d'admission et de la cotisation annuelle des membres de la Société, et, en général toutes les dispositions de détail propres à assurer l'éxécution des statuts.

Les présents *statuts* ont été délibérés et adoptés par le Conseil d'Etat, dans sa séance du 11 novembre 1864.

Le conseiller d'Etat, secrétaire général du Conseil d'Etat.

Signé : DE LA NOUE-BILLAUD.

Pour copie conforme :

Le secrétaire général du ministère de l'Instruction publique,

Signé : CHARLES ROBERT.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1864.

Présidence de M. Adolphe Wurtz.

MM. CORNU, BAILLE et DE LÉVY sont nommés membres résidents; MM. ROUQUÈS et ANDOUARD sont élus non résidents.

Le secrétaire donne lecture d'une lettre de Son Exc. M. le Ministre de l'instruction publique et d'un décret du 27 novembre 1864, reconnaissant la Société chimique comme établissement d'utilité publique.

M. GAL fait une communication sur une propriété générale des éthers.

M. FRIEDEL annonce que M. LIPPMANN a obtenu un chloro-iodure de carbone liquide en faisant réagir le protochlorure d'iode sur l'iodoforme.

M. GAL expose que, par l'action des métaux sur l'iodure d'acétyle, il se forme tantôt de l'acide acétique anhydre, tantôt de l'acide cristallisable.

M. TERREIL indique un procédé pour constater des traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais.

M. MAUMENÉ fait observer qu'en appliquant sa théorie générale de l'affinité à l'action que les alcalis exercent sur la série des alcools, on ne retrouve pas le parallélisme qu'on a cru reconnaître dans les produits de la réaction.

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1864.

Présidence de M. Adolphe Wurtz.

M. Georges MONTREUIL est nommé membre résident; M. LIPPMANN, à Vienne (Autriche), est nommé membre non résident.

La Société reçoit une brochure de M. Émile MARTIN, intitulée : *Protestation contre les théories dynamiques idéales*, etc.

Un exemplaire imprimé sur la *Théorie générale de l'exercice de l'affinité*, par M. MAUMENÉ.

L'*Annuaire scientifique*, publié par M. DEHÉRAIN.

M. DEHÉRAIN offre à la Société un exemplaire de ses recherches sur l'*Action de l'ammoniaque sur les chlorures*, insérées dans le cinquième

volume des *Annales du Conservatoire.* M. Dehérain fait remarquer que les *Annales du Conservatoire* renferment son mémoire complet et notamment les résultats relatifs à l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de cuivre.

M. Bouis rend compte d'une brochure offerte à la Société par M. de Milly, sur les procédés de saponification de M. Mège-Mouriès.

M. Terreil présente l'analyse de diverses substances minérales du royaume de Siam.

M. Wurtz communique le résultat de ses recherches sur l'isomérie dans les carbures $\mathrm{G}^{n}H^{2n+2}$.

SÉANCE DU 13 JANVIER 1865.

Présidence de M. Ch. Friedel.

M. Sell est nommé membre résident; M. Pfaundler, d'Inspruck, est nommé membre non résident.

Le secrétaire communique un travail de M. Melsens sur la pyroxiline, une note de M. Dessaignes sur la transformation de l'acide tartrique inactif en acide racémique, et un travail de M. Houzeau sur l'acide chlorhydrique arsénifère du commerce.

M. Dehérain présente, de la part de M. Cloez, une note sur le rapport existant entre la quantité d'huile contenue dans quelques graines oléagineuses et la quantité qu'on en obtient par la pression.

M. Guignet communique des recherches de M. Scheurer-Kestner sur la constitution chimique du vert Guignet.

M. de Luynes lit, au nom de MM. H. Deville et Pébal, une note sur l'action qu'exercent sur le mercure le sel ammoniac et l'acide chlorhydrique.

Il est procédé aux élections annuelles. M. Pasteur est nommé président pour 1865; MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray sont élus vice-présidents pour deux ans.

MM. Péligot, Wurtz, Troost, Margueritte sont nommés membres du conseil.

En conséquence le bureau et le conseil de la Société sont ainsi constitués :

Président d'honneur perpétuel : M. Dumas.

Président pour 1865 : M. Pasteur.

Vice-présidents : MM. Berthelot, Friedel, H. Sainte-Claire Deville et Debray.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la dissociation de l'oxyde de carbone,
par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

J'ai déjà fait mention des phénomènes singuliers de décomposition qu'éprouvent les corps soumis à l'action de la chaleur.

L'eau et l'acide carbonique, qui au moment de leur formation développent une température si élevée, présentent cette propriété en apparence paradoxale de se réduire partiellement en leurs éléments, lorsqu'on les chauffe à un point bien plus bas que le point fixe de leur décomposition totale ou de la combinaison des corps simples qui les constituent. J'ai comparé les phénomènes de combinaison ou de décomposition totale aux phénomènes de l'ébullition ou de la condensation des vapeurs : ils s'accompagnent dans les mêmes circonstances de dégagement ou de fixation de chaleur latente. J'ai assimilé la décomposition partielle, que j'ai appelée *dissociation*, à l'évaporation des substances volatiles au-dessous de leur point d'ébullition, en définissant la tension de dissociation de la même manière que la tension des vapeurs.

Sur certains corps composés, comme l'eau et l'acide carbonique, dont les éléments gazeux ont la propriété de se combiner de nouveau

lorsqu'ils ont été séparés à une température élevée, j'ai dû employer un système d'expérimentation particulier qui a été déjà décrit dans les divers Mémoires que j'ai publiés sur ce sujet. Pour l'oxyde de carbone, qui se réduit en charbon et oxygène, c'est-à-dire en une matière solide et une matière gazeuse, il fallait un autre genre d'appareils, dont la description fera le sujet de cette Note.

On sait que l'étincelle électrique décompose un grand nombre de corps. Or, d'après toutes les probabilités, l'étincelle n'agit sur eux que par la chaleur énorme qu'elle développe; il m'a donc semblé que, si cette décomposition n'était pas toujours suivie d'une combinaisen nouvelle des éléments séparés, cela peut tenir à ce que ceux-ci sont mis en contact immédiatement avec une atmosphère en mouvement et relativement très-froide. En effet, la masse ou le nombre de molécules de gaz violemment chauffé,au moment de la décharge, est très-petit, à cause de la petitesse du trait de feu par rapport à la masse gazeuse ambiante dont la température varie à peine. On réalise toutes ces conditions, sans l'intervention de l'électricité, de la manière suivante :

On prend un tube de porcelaine que l'on place dans un fourneau où l'on peut développer une température très-élevée, on ferme l'extrémité de ce tube au moyen de bouchons de liége percés chacun de deux trous. Deux de ces trous laissent passer un petit tube de verre, qui sert d'un côté à amener le gaz dans le tube de porcelaine et de l'autre côté à le faire sortir de l'appareil. Les deux trous restants permettent de disposer, suivant l'axe du tube de porcelaine, un tube mince de 8 millimètres de diamètre et en laiton, que traverse constamment un rapide courant d'eau froide. Enfin deux petits écrans en porcelaine dégourdie séparent intérieurement les parties du tube de porcelaine qui doivent être chauffées et celles qui, sortant du fourneau, restent à peu près froides.

L'appareil étant ainsi disposé, on dirige dans le tube de porcelaine un courant d'oxyde de carbone pur et sec, provenant d'un appareil qui en débite très-régulièrement de 4 à 6 litres par heure (1). Le gaz

(1) L'oxyde de carbone est préparé avec de l'acide oxalique effleuri et de l'acide sulfurique concentré. Le mélange gazeux traverse plusieurs flacons contenant de la lessive de potasse, et plusieurs éprouvettes tubulées renfermant des fragments de potasse monohydratée. L'oxyde de carbone passe ensuite dans un tube de fer rempli de fil de fer fin chauffé au rouge. Pour le débarrasser de l'acide carbonique qui se produit alors sous l'influence du fer, on le met en contact de nouveau avec la potasse d'un tube de Liebig et des fragments de potasse contenus dans des tubes en U. J'étais sûr, en opérant ainsi, d'exclure toute trace d'air ou de gaz carburés. Le ballon contenant l'acide sulfurique et l'acide oxa-

sortant du tube de porcelaine passe dans un tube de Liebig ou dans de l'eau de baryte au moyen desquels on peut peser l'acide carbonique ou en démontrer la présence. L'acide carbonique devient apparent dès que le tube de porcelaine est chauffé au rouge vif. L'oxyde de carbone s'est donc décomposé en oxygène dont une partie, sinon la totalité, a été employée à faire de l'acide carbonique, et en charbon qui se fixe à l'état de noir de fumée sur le tube de laiton, celui-ci, même dans les parties les plus chaudes, étant refroidi à 10° environ par le courant d'eau continu. La masse de cette eau est telle, qu'en traversant le tube incandescent elle ne s'échauffe pas sensiblement.

On a donc ainsi, dans un espace restreint, une surface cylindrique de porcelaine fortement chauffée et une surface de laiton concentrique très-froide. Les molécules d'oxyde de carbone qui s'échauffent dans les parties inférieures du tube de porcelaine s'élèvent rapidement, après s'être décomposées partiellement en oxygène et charbon; mais ce courant rencontre la paroi froide et rugueuse du tube de laiton, et les particules de charbon s'y fixent mécaniquement. A partir de ce moment, refroidies comme elles le sont par l'eau qui circule dans le tube de métal, elles échappent désormais à l'action de l'oxygène ou de l'acide carbonique que cet oxygène peut former aux dépens de l'oxyde de carbone en excès. On retrouve en effet le tube de laiton noirci par le charbon, quand on démonte l'appareil avec précaution ; et la quantité qu'on en recueille est en rapport avec la quantité d'acide carbonique fixée dans le tube de Liebig placé à la suite du tube de porcelaine.

Si ma manière de concevoir le phénomène est exacte, on ne doit trouver du charbon que sur les parties inférieures du tube de laiton, les seules qui reçoivent le choc des molécules gazeuses au moment où elles s'élèvent par suite de leur échauffement au contact de la paroi inférieure du tube de porcelaine. C'est en effet ce que j'ai toujours constaté dans les nombreuses expériences que j'ai faites avec cet appareil.

On voudra bien remarquer que le mode d'expérimentation que je viens de décrire est susceptible d'une grande extension et d'un grand nombre d'applications.

D'abord, en faisant une fente très-fine dans le tube de laiton, aux endroits où les gaz qui peuvent subir son contact sont le plus violemment chauffés, et en faisant écouler l'eau au moyen d'un tube vertical

lique est chauffé avec un appareil à gaz donnant une chaleur constante qu'on règle à volonté au moyen d'un robinet très-sensible.

suffisamment long, on aura une sorte de trompe au moyen de laquelle on pourra aspirer les gaz les plus chauds, les refroidir brusquement au contact de l'eau et les recueillir dans une éprouvette qui les séparera de l'eau en monvement. Un appareil de ce genre, ou convenablement modifié, permettrait de puiser des gaz dans un fourneau et d'étudier le développement de la combustion dans les longues flammes. Je le recommande aux savants que leur position met à même de faire des études de ce genre.

J'ai fait recouvrir mes tubes de laiton avec des métaux plus ou moins sensibles aux diverses subtances résultant de la destruction par le feu des composés volatils ou gazeux, et je compte les appliquer à l'étude des dissociations en les plongeant dans l'acide sulfureux, l'acide chlohydrique et d'autre gaz soumis à l'action de la chaleur.

Pour donner une idée de la manière étrange dont cet appareil fonctionne, je dirai qu'on peut impunément enduire le tube métallique des substances organiques les plus altérables, telles que la teinture de tournesol, les plonger dans le brasier ardent au milieu duquel j'opère, et constater ainsi certaines décompositions. Si la couche de substance altérable est suffisamment mince, elle sera toujours protégée contre l'action du feu par le courant d'eau fraîche qui traverse le tube métallique. Il suffit que celui-ci ait de minces parois, et que sa matière soit conductrice de la chaleur. La masse du gaz très-chaud étant absolument insensible par rapport à la masse de l'appareil réfrigérant, la conductibilité des gaz étant à peu près nulle, le refroidissement de la matière expérimentée sera toujours subit, et on se mettra dans les conditions qu'on réalise, sans le vouloir ou sans le savoir, au moyen de l'étincelle électrique.

De la constitution du sel ammoniac et des densités de vapeurs,
par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

J'ai fait voir (1) que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque gazeuse mis en contact à la température de 360° dégagent de la chaleur, et que, par suite, ces gaz se combinent à une température où la densité de vapeur du sel ammoniac assigne à ce corps huit volumes pour l'équivalent.

MM. Wanklyn et Robinson (2) ont objecté aux conclusions que j'ai tirées de cette expérience que les gaz dont je m'étais servi étant intro-

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 733.
(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1239.

duits dans mes appareils à la température ordinaire, la chaleur dégagée dans ces conditions était telle, que le point de décomposition du sel ammoniac pouvait être dépassé. La réponse à cette objection était facile; elle a été développée dans les belles *Leçons* de M. Wurtz (1), auxquelles je renvoie.

Cependant je tenais à recommencer mes déterminations dans des conditions telles, que les gaz, avant leur combinaison, fussent échauffés à la température de 360°, et que toute incertitude fût dissipée, en ne faisant intervenir que l'expérience dans la discussion. Voici comment j'opère :

Un petit ballon en verre soufflé de 100 à 200 centimètres cubes de capacité est entouré de deux tubes de verre de plus de 2 mètres de longueur, contournés en hélice de manière à n'occuper auprès du ballon qu'un très-petit espace. Ces tubes, qui dépassent en haut le col du ballon, sont soudés à la partie inférieure de celui-ci au moyen de la lampe d'émailleur (2). Tout le système est plongé dans un vase cylindrique en fer (bouteille à mercure coupée) dans lequel circule la vapeur du mercure bouillant et qui est ainsi maintenu à une température constante de 360°. L'un des serpentins est constamment parcouru par de l'acide chlorhydrique sec, dont le débit est de 20 à 25 litres par heure et sans pression; le ballon est donc lui-même constamment plein de cet acide à la température de 360°. Un thermomètre à air d'un très-faible poids indique les variations de la température. Quand celle-ci est devenue constante, on introduit dans le ballon, par le second serpentin, un courant d'ammoniaque sèche ayant la même vitesse et acquérant la même température que l'acide chlorhydrique, et l'on voit immédiatement le thermomètre indiquer une élévation de température telle, qu'aucun doute ne peut rester dans l'esprit de l'observateur.

Si l'on interrompt et rétablit le courant d'ammoniaque, on voit successivement la température diminuer et augmenter; mais le phénomène perd très-rapidement de sa netteté, parce que les deux serpentins s'emplissent très-vite de sel ammoniac condensé dans leurs parties froides du moment que les deux gaz ne sont pas en mouvement.

Le thermomètre à air dont je me suis servi était ainsi construit : un petit réservoir cylindrique en verre très-mince, ayant pour hauteur

(1) *Leçons professées en* 1863 *à la Soc. chim.*, p. 77; chez Hachette, 1864.

(2) L'appareil que je viens de décrire a été fabriqué avec une grande habilet par M. Alvergniat.

le diamètre du ballon, a été soudé à un petit tube capillaire soudé lui-même à un manomètre à section presque capillaire, et rempli d'acide sulfurique concentré. Une petite tubulure fermée, en étirant un peu au-dessus du manomètre la surface du tube capillaire, permettait de mettre l'intérieur du réservoir thermométrique en communication avec l'air extérieur. Quand on supposait la température invariablement fixée dans le ballon soumis à l'action de la vapeur mercurielle, on interrompait cette communication en fondant au chalumeau la pointe du tube étiré. On notait alors le niveau de l'acide sulfurique, et l'on pouvait constater qu'au moment où l'ammoniaque était introduite dans le ballon, ce niveau commençait à se déplacer et atteignait une hauteur verticale de plusieurs centimètres en 2 ou 3 minutes environ.

M. Pébal, le savant professeur de Lemberg, qui assistait à cette expérience, me fit remarquer avec une grande justesse que la quantité de chaleur développée dans ces circonstances n'est même pas la quantité totale de chaleur que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque pourraient produire en se combinant entièrement; car la tension de dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque à cette température est déjà fort sensible, comme cela résulte de l'expérience très-belle et très-concluante qui lui est due.

M. Than (1) a récemment publié les observations qu'il a faites au moyen d'un appareil très-élégamment combiné et qui paraissait devoir résoudre la question d'une manière péremptoire (2). Il emploie un tube plein d'ammoniaque gazeuse, chauffé par le rayonnement d'un fourneau et plongé par sa partie inférieure dans une cuve à mercure. Un autre tube concentrique plein d'acide chlorhydrique, à la même température, à la même pression et de même volume (conditions remplies avec précision par une disposition fort ingénieuse), est placé dans le premier appareil. Lorsqu'on brise le tube à acide chlorhydrique, on n'aperçoit aucun changement de volume, par conséquent aucune dépression du mercure, et M. Than en conclut qu'il n'y a pas de dégagement de chaleur au moment où l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique se combinent dans une atmosphère portée à 350° environ.

Cet appareil, tout ingénieux qu'il est, me semble pécher en plusieurs points essentiels. D'abord la fixité de la température intérieure est indispensable et cependant bien difficile à obtenir et apprécier. Les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, août 1864, t. LV, p. 129.

(2) Ce mémoire sera publié par extrait dans le prochain numéro. RED.

variations de volume des gaz dues à la vaporisation du mercure porté à une température très-voisine de son point d'ébullition ne peuvent être, par suite, complétement évitées (1). La masse des gaz par rapport à la masse des deux enveloppes de verre intérieure et extérieure est tellement petite, que toute la chaleur qui ne peut être que faible est immédiatement absorbée par les parois. Enfin la différence de densité des deux gaz, qui est considérable (dans le rapport de 1 à 2,7), leur permet sans doute de rester longtemps séparés dans le tube avant que la combinaison, dont l'énergie d'ailleurs est si faible, s'effectue entièrement. Du moment que cette combinaison n'est pas subite, elle ne peut donner lieu à aucun effet thermométrique sensible.

C'est pour cela que j'ai soin de donner à mes vases une masse très-faible, à mes courants gazeux un débit considérable (mais sans pression), et de mélanger ces gaz dans mes appareils par suite du mouvement qui les transporte l'un vers l'autre, afin d'obtenir un accroissement sensible de température. La chaleur observée, même dans ces conditions, est peut-être très-petite par rapport à celle que l'on obtiendrait si les parois des ballons et des réservoirs n'avaient pas de masse sensible, et si la vapeur de mercure qui se renouvelle sur leur surface n'était réellement pas une cause de refroidissement considérable pour les gaz qui se combinent dans leur intérieur. On comprend les difficultés qui compliquent de pareilles expériences. J'espère, sans trop y compter, les avoir résolues rigoureusement.

Je publie ces faits comme je les ai observés, sans idées préconçues. Mes lecteurs voudront bien admettre pourtant que, depuis près de dix années que j'ai consacrées à des travaux relatifs à la chaleur, je me suis fait moi-même une théorie pour les coordonner et les expliquer. Cette théorie, tout imparfaite qu'elle est, et mes travaux sur la dissociation me portaient naturellement à croire que les corps qui représentent 8 volumes sont réellement décomposés au moment où l'on prend leur densité de vapeur. Mais des faits incontestables et que j'ai déjà publiés m'ont rendu plus prudent dans mes conclusions; d'autres, plus hardis, n'ont pas hésité. Je désire sincèrement qu'ils aient raison; mais je demande qu'ils le prouvent, et alors je me rallierai volontiers à leur opinion.

(1) Le tube de M. de Than peut être assimilé à un thermomètre à air réduit à son réservoir. C'est donc un instrument fort peu sensible, surtout quand la hauteur mercurielle n'y est pas constante et, en variant, diminue l'effet directement mesurable de la dilatation.

Ainsi mon savant ami, M. Wurtz (1), pour écarter les conséquences des faits relatifs au chlorhydrate d'ammoniaque, suppose que deux gaz comme l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque pourraient, par leur contact, fournir de la chaleur sans que pour cela on fût obligé d'admettre qu'ils se sont combinés. Il cite à l'appui de son opinion des expériences de M. Favre, qui prouvent qu'on peut ajouter presque indéfinimentde l'eau à de l'acide sulfurique étendu, sans qu'il cesse de se produire de la chaleur, et il ajoute qu'on ne peut admettre des combinaisons en proportions indéfinies entre l'acide sulfurique et l'eau. Il est tenté de voir là un phénomène d'un ordre nouveau différent de la véritable combinaison, et auquel il compare l'union de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque avec dégagement de chaleur. Mais l'échauffement qu'éprouvent, en s'effectuant, les mélanges d'eau et d'acide sulfurique est une conséquence nécessaire du changement de leurs densités ou de la contraction. On voit même, par les expériences que j'ai publiées sur ce sujet (2), qu'en calculant la température correspondant à cette contraction en fonction de la densité, de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation de ces mélanges, il y a dans l'accomplissement du phénomène une perte de force vive, qui est une fraction notable de la force vive totale.

Nous ne savons nullement ce que c'est que la combinaison, nous ne savons pas même ce qui la distingue essentiellement de la dissolution, mais nous pouvons toujours la caractériser par un changement d'état. Le changement d'état est manifesté par de nouvelles propriétés chimiques ou physiques qui servent à distinguer la combinaison d'un simple mélange. C'est même le résultat négatif de la recherche de ces propriétés qui sert de base à la démonstration classique de la vraie nature de l'air. Ce changement d'état s'accompagne le plus souvent de dégagement de chaleur latente, ce qui rapproche la combinaison de la condensation des vapeurs; mais il s'accompagne aussi d'absorption de chaleur latente ou de refroidissement, comme cela a lieu pour les corps que j'ai proposé d'appeler *explosifs* (pour éviter un néologisme), tels que le protoxyde d'azote, les combinaisons oxygénées de l'azote et du chlore, le chlorure d'azote, lesquels se forment toujours par le contact de leurs éléments réunis à l'état naissant et qui dégagent de la chaleur en se décomposant. Les composés organiques se trouvent souvent dans cette catégorie, comme cela résulte de la belle

(1) *Leçons professées à la Soc. chim. en* 1863, p. 78; chez Hachette, 1864.

(2) *Comptes rendus*, t. L, p. 537.

expérience de M. Berthelot sur l'acide formique (1). Le dégagement de chaleur, la production du froid ou l'absence d'effet thermométrique ne prouvent rien pour ou contre le fait de la combinaison. Les mélanges d'eau et d'acide sulfurique accompagnés de contraction, les dissolutions dans le cas le plus général, en sont les exemples saillants. Mais, quand deux gaz s'unissent en donnant un produit gazeux sans condensation, mais avec dégagement de chaleur, cette chaleur latente, devenue sensible, implique nécessairement un changement d'état, et je ne sais pas comment nous ferions pour ne pas appeler combinaison le produit de cette union, à cause des idées que nous nous formons sur la nature des gaz (2).

Dans l'état actuel de la science, le plus sage est d'étudier patiemment les faits qui se rapportent à ces causes inconnues, sans se préoccuper de celles-ci et surtout sans faire d'hypothèse.

Pour résumer les faits relatifs aux densités de vapeur, je ferai remarquer que l'expérience assigne à certains corps, dans des intervalles considérables de température pouvant aller jusqu'à 1000°, 8 volumes de vapeur pour leur équivalent *actuel;* que, d'après des chimistes éminents, ces corps sont, sans exception, constitués par de véritables mélanges provenant de la séparation de leurs éléments; enfin, qu'avec leur équivalent *actuel*, aucun corps simple ou composé ne peut représenter soit 1 volume, soit 8 volumes de vapeur. C'est là une hypothèse que leurs auteurs doivent justfier, et c'est à nous d'attendre que cette démonstration soit sans réplique. Je l'admettrai alors avec empressement.

En attendant, voici, entre autres difficultés, celles dont je propose la solution aux partisans de l'hypothèse des densités dites *anomales*.

1° L'acide sulfhydrique forme avec l'ammoniaque deux composés, espèces distinctes, cristallisées et volatiles, dont les formules sont :

AzH^4S, sulfure d'ammonium ou sulfhydrate d'ammoniaque;

AzH^4S,HS, suflhydrate de sulfure d'ammonium ou bisulfhydrate d'ammoniaque.

(1) Il en est de même pour les phénomènes de chaleur qui s'observent dans la séparation des éléments pendant la fermentation, et auxquels M. Pasteur faisait allusion tout récemment. Je peux dès à présent faire pressentir les proportions dans lesquelles il faudrait mélanger des dissolutions d'alcool et d'acide carbonique pour reconstituer le glucose en ne fournissant à celui-ci que la chaleur latente fixée dans les dissolutions, et en supposant qu'on puisse y faire naître l'équilibre instable des molécules qui constitue l'état naissant, ce que nous ignorons encore. Je reviendrai sur ce sujet, en publiant de nouvelles expériences, dans une prochaine séance.

(2) Il n'y a pour les gaz rien de comparable à la dissolution.

Le sulfure d'ammonium représente 4 volumes de vapeur, sa condensation est égale à 1/3 : l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque se combinent donc et restent combinés à la température (par exemple, 100°) à laquelle on détermine la densité de vapeur.

Le sulfhydrate de sulfure d'ammonium représente 8 volumes de vapeur, sa condensation est nulle. Si on suppose que ses éléments se soient séparées à la température où l'on prend la densité de vapeur (par exemple, 100°), on est obligé de supposer que le composé s'est scindé en ammoniaque et acide sulfhydrique AzH^3 et 2 HS donnant chacun 4 volumes et ayant pour somme 8 volumes.

Or, à cette température, les éléments ne pourraient réellement se séparer qu'en sulfure d'ammonium AzH^4S et en acide sulfhydrique HS, représentant l'un 4 volumes, l'autre 2 volumes, dont la somme est 6 volumes.

Si le sulfhydrate du sulfure d'ammonium était décomposé dans sa propre vapeur, il devrait donc fournir 6 volumes. Or, l'expérience nous apprend qu'il en fournit 8; donc il n'est pas décomposé, donc sa vapeur n'a rien d'*anomal*.

2° Si l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'acide acétique, le soufre, le sélénium, le tellure et tant d'autres corps si nombreux et si connus aujourd'hui nous présentent une densité de vapeur variable avec la température, cela tient à ce que leurs coefficients de dilatation vont en diminuant quand la température augmente, jusqu'à prendre une valeur minimum 0,00366, celle qui convient à l'hydrogène, par exemple : les travaux de M. Regnault, de M. Cahours, ceux de M. Troost et les miens l'ont prouvé surabondamment.

On s'est appuyé sur cette variabilité des densités, découverte par M. Cahours, pour faire espérer que des densités de vapeurs, gênantes au point de vue de certaines théories atomistiques, celles du phosphore et de l'arsenic, par exemple, pourraient diminuer de moitié, si on les déterminait à des températures hors de notre portée (1). Si l'analogie sur laquelle on se fonde est légitime, elle devra s'étendre au phénomène de la variation de leurs coefficients de dilatation; or M. Troost et moi nous avons fait voir qu'entre des températures variant de 1000°, la densité de ces vapeurs devenant constante, leur coefficient de dilatation doit être aussi constant, comme pour toutes les vapeurs suffisamment chauffées et pour les gaz parfaits. Admettre que,

(1) *Voir* la *Leçon* de M. Wurtz, p. 56. On y trouvera résumées avec la plus grande clarté les opinions qui ont été émises sur cette question par les divers auteurs qui s'en sont occupés.

par exception, ce coefficient est ou peut être différent de 0,00366 pour que le phosphore et l'arsenic cessent de représenter un seul volume de vapeur, c'est faire une hypothèse inconciliable avec toutes les analogies et inadmissible dans l'état actuel de la science.

De l'action qu'exercent sur le mercure le sel ammoniac et l'acide chlorhydrique, par MM. PÉBAL et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

(Note rédigée par M. H. Deville.)

La Société connaît bien la belle expérience de M. Pébal sur la décomposition, par diffusion, du sel ammoniac. Nous avons eu la pensée, M. Pébal et moi, de rechercher, par expérience, la proportion de sel ammoniac décomposée dans sa propre vapeur à la température de 360°. La décomposition est certaine, puisque la diffusion simple dégage les éléments du sel : elle ne peut-être complète, puisqu'il se produit de la chaleur au moment où l'on mêle ces éléments à la température de 360°. C'est donc une dissociation, c'est-à-dire, une séparation partielle des éléments, au-dessous du point de décomposition totale et il s'agissait alors de trouver la tension de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque dans le sel non décomposé.

Pour y arriver, nous avons introduit une petite quantité de sel ammoniac et quelques grammes de mercure dans un ballon à densité de vapeur dont la pointe effilée pouvait se rendre sur une petite cuve à eau afin de recueillir les gaz, s'il s'en était produit. Cet appareil plongé dans la vapeur de mercure bouillant y a été maintenu pendant deux heures. Non-seulement aucun gaz ne s'est dégagé, mais il y a eu absorption, comme si un des éléments gazeux (nous supposons que ce peut être l'oxygène de l'air) disparaissait. En reprenant, par l'eau, le sel ammoniac et le mercure contenu dans le ballon après son refroidissement, nous avons pu constater la présence d'une trace seulement de chlorure de mercure. Cette trace nous a paru correspondre à la petite quantité d'air qui n'avait pas été chassé par les vapeurs mélangées de sel ammoniac et de mercure. Nous aurions pu conclure, d'après l'opinion qu'on se fait de l'altérabilité du mercure au contact de l'acide chlorhydrique, que la tension de dissociation du sel ammoniac dans sa propre vapeur est très-faible. Mais nous avons voulu nous assurer si cette opinion était vraie ou fausse et nous avons réalisé l'expérience suivante :

Un cylindre horizontal en verre auquel on soude deux tubes verticaux est plongé dans une enceinte qu'on peut porter à 360° au moyen

de la vapeur de mercure, de telle sorte qu'une portion des tubes verticaux sorte de l'enceinte. On a mis un ou deux centilitres de mercure dans le réservoir horizontal et on a fait traverser les tubes et le réservoir par un courant d'acide chlorhydrique sec et pur entièrement absorbable par l'eau à sa sortie. En chauffant pendant deux heures à 360° le mercure en vapeur qui se condense sur les parties froides de l'appareil et retourne constamment dans le réservoir cylindrique, dans ce courant d'acide chlorhydrique, on n'a recueilli aucune trace d'hydrogène et la quantité de chlorure de mercure à peine visible a été encore plus petite que dans la première expérience. Elle provenait évidemment des petites quantités d'oxygène dont il est à peu près impossible de dépouiller l'acide chlorhydrique. Il n'y avait donc rien à conclure relativement à la tension de dissociation du sel ammoniac à 360°, et nous devons nous contenter d'avoir prouvé que l'acide chlorhydrique pur et le mercure à cette température n'exercent l'un sur l'autre aucune action sensible, puisque leur contact prolongé ne donne pas lieu au dégagement d'une quantité sensible d'hydrogène.

Étude sur l'acide chlorhydrique arsénifère du commerce, par M. Auguste HOUZEAU.

Depuis l'emploi des pyrites de fer dans la fabrication de l'acide sulfurique, on sait que la teneur de cet acide en arsenic a beaucoup augmenté, et, par une conséquence fort naturelle, les produits industriels, préparés avec le vitriol, ont vu également s'élever la proportion du principe arsenical qu'ils peuvent entraîner. Tel est principalement le cas pour l'acide chlorhydrique. Mais le nombre très-restreint de dosages auxquels l'arsenic de cet acide a été soumis et surtout leur discordance, puis la contradiction non moins grande des chimistes les plus distingués relativement à l'état sous lequel cet arsenic s'y rencontre (1), et enfin l'inefficacité ou la complication de la seule méthode connue pour le purifier, étaient autant de raisons qui militaient en faveur d'un nouvel examen de la question, c'est ce que j'ai essayé

(1) Les uns admettent que l'acide commercial contient de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, opinion justifiée, pour ainsi dire, par les travaux de Gay-Lussac sur l'essai des chlorures décolorants, et dans lequel l'illustre chimiste considère sa liqueur comme une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux. (Gay-Lussac, H. Rose, Pelouze et Fremy, *Traités de chimie*, article acide chlorhydrique.) Les autres, au contraire, considèrent le principe arsenical comme s'y trouvant à l'état de chlorure. (Dupasquier, Mémoire sur la présence de l'arsenic dans certains acides chlorhydriques du commerce (*Journal de Pharmacie*, décembre 1841, p. 717; Berzelius, MM. Malaguti et Wurtz, *Traités de chimie*, article acide chlorhydrique.)

d'accomplir dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à la Société. Mon travail, exécuté dans le laboratoire de l'École des sciences de Rouen, se divise en trois parties qui correspondent chacune à un des problèmes suivants :

1° Déterminer la teneur en arsenic de l'acide chlorhydrique du commerce;

2° Préciser la forme sous laquelle l'arsenic y existe;

3° Donner une nouvelle méthode simple et rapide de purification de cet acide.

I. *Détermination de la teneur de l'acide chlorhydrique en arsenic.*

Il résulte des dosages opérés par la méthode qui est décrite dans mon mémoire, que les échantillons d'acide arsénifère du commerce qui m'ont été remis contiennent en moyenne $0^{gr},1$ de chlorure d'arsenic par kilogramme.

Mes devanciers dans cette question avaient trouvé :

			Chlorure d'arsenic.
Acide analysé par M. Dupasquier (1841), par kilogr.			$1^{gr},830$
Acide analysé par MM. Filhol et Lacassin (1863)			$2^{gr},194$
Autre acide	—	—	$4^{gr},194$
Autre acide	—	—	$9^{gr},304$

En admettant seulement le résultat de mes analyses, on voit, d'après la production française de cet acide, estimée annuellement par M. Payen à environ 70 millions de kilogrammes, qu'il est versé chaque année dans la circulation, depuis la substitution des pyrites au soufre de Sicile, la masse importante de 7,000 kilogrammes de chlorure d'arsenic, en grande partie disséminée sous forme occulte, et à l'état de produits variés dans les pharmacies, les laboratoires de chimie, les ateliers du teinturier et de l'indienneur, dans les distilleries de grains et même dans les fermes, ainsi que M. Lhote l'établira prochainement.

On comprend donc l'intérêt que devait présenter la recherche d'un procédé de purification de cet acide pouvant à la fois le débarrasser d'un agent toxique fort dangereux et rendre disponible pour l'industrie une matière, l'arsenic, actuellement perdue et dont l'un des composés, l'acide arsénique, est fort recherché en ce moment pour la préparation de certaines matières colorantes extraites du goudron.

II. *État sous lequel l'arsenic se trouve dans l'acide chlorhydrique du commerce.*

Il était également utile de savoir si dans l'acide chlorhydrique du commerce l'arsenic se rencontrait à la température ordinaire sous

forme d'acide arsénieux ou de chlorure, le problème ayant été résolu par Dupasquier pour l'acide chaud.

Dans cette intention, j'ai soumis à une évaporation dans le vide sec au-dessus de fragments de soude fondue à la température ordinaire (15°), de l'acide chlorhydrique concentré ou faible.

Le résidu fixe, essayé à l'appareil de Marsh ou par l'hydrogène sulfuré, ne m'a jamais offert de traces d'arsenic.

En dissolvant dans un volume donné d'acide chlorhydrique non arsénifère un poids connu d'acide arsénieux, je n'ai jamais pu également retrouver d'arsenic dans le résidu de l'évaporation dans le vide sec à 15°. Donc l'arsenic s'était dégagé sous forme de chlorure.

Exemple :

Tare de la capsule	16gr,583
Acide arsénieux employé	0gr,05
Acide muriatique fumant ajouté	7cc,00
Poids de la capsule et du résidu fixe après l'évaporation	16gr,585
A déduire le poids de la capsule	16gr,583
D'où résidu fixe non arsénifère	0gr,002

Le résultat est encore le même quand on opère avec de l'acide dilué. Ces faits confirmés indirectement aussi par la plus grande solubilité de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau, semblent donc indiquer la conversion en chlorure de ce composé oxygéné de l'arsenic dès son contact avec l'acide chlorhydrique. A cet égard, l'acide arsénical se comporte vis-à-vis de l'hydracide comme un véritable oxyde métallique, c'est donc à l'état de chlorure ($AsCl^3$) que l'arsenic paraît exister dans les acides chlorhydriques du commerce préparés avec du vitriol arsénifère.

Il s'agissait de savoir ensuite par quel moyen rapide et sûr on pourrait séparer l'acide chlorhydrique du chlorure d'arsenic qu'il contient. C'est en transformant ce dernier en acide arsénique, par le chlore ou par une substance, comme le chlorate de potasse, capable d'en produire au contact de l'acide chlorhydrique, qu'on obtient ce résultat d'après l'équivalence suivante :

$$\underset{\text{Chlorure d'arsenic.}}{2\,AsCl^3} + 4\,Cl + 10\,HO = \underset{\text{Acide arsénique.}}{2\,AsO^5} + 10\,HCl.$$

Seulement, pour éviter une réduction ultérieure de l'acide arsénique par l'acide chlorhydrique bouillant, la distillation de l'hydracide doit toujours s'opérer en présence d'un excès de chlore.

III. *Purification de l'acide chlorhydrique arsénifère.*

Préparation de l'acide faible. Il suffit de faire bouillir l'acide arsénifère du commerce dans une fiole à fond plat, jusqu'à réduction aux deux tiers du volume primitif de l'acide. Quand on ne cherche pas à recueillir le gaz chlorhydrique qui se dégage, tout l'arsenic l'accompagne aisément sous forme de chlorure ($AsCl^3$), et le liquide qui reste dans la fiole n'est plus arsénifère.

Trois litres d'acide du commerce traités de cette manière fournissent, en moins de 3 heures, 2 litres d'acide privé d'arsenic.

Préparation de l'acide fumant. L'appareil employé dans cette préparation se compose d'une fiole à fond plat de 6 litres de capacité, dans laquelle on verse tout d'abord 3 litres d'acide arsénifère additionné de $0^{gr},3$ de chlorate de potasse en poudre ($0^{gr},1$ par litre). On adapte ensuite au goulot de la fiole un bouchon de liége percé de deux trous qui donnent passage l'un à un tube de sûreté droit et fort, et l'autre à un tube d'un plus grand diamètre (diamètre des tubes à analyse organique), long de $0^{m},5$ et faisant pour ainsi dire office d'allonge verticale. Ce tube-allonge est à peine effilé à sa partie inférieure. On le remplit de rognures de cuivre rouge très-fortement tassées (environ 100^{gr}) jusqu'à $0^{m},07$ au-dessous de son orifice supérieur, qu'on remplit presque entièrement d'amiante ou de verre concassé; la plus grande partie de ce tube plonge dans le goulot de la fiole de façon à présenter un grand développement de surface à l'action calorifique de la vapeur chlorhydrique. En traversant cette colonne métallique, le gaz acide se dépouille de son chlore et arrive pur dans l'eau destinée à le dissoudre. Le tube-allonge est donc muni à sa partie supérieure d'un tube abducteur qui dirige le gaz dans son récipient.

Le mode opératoire se comprend aisément. En portant l'acide à l'ébullition, on complète la transformation du chlorure d'arsenic en acide arsénique fixe, par la décomposition du chlorate de potasse; le chlore en excès est entraîné avec le gaz chlorhydrique humide à travers le cuivre qui l'absorbe de préférence à l'acide pour lequel son affinité est bien moins grande. Le chlorure de cuivre retombe dans la fiole sous forme de dissolution, tandis que l'acide chlorhydrique gazeux va se condenser dans de l'eau distillée. Mais comme il est important, ainsi qu'on l'a déjà vu, qu'il y ait toujours au sein de l'acide en ébullition un léger excès de chlore pour empêcher la réduction de l'acide arsénique, on fait arriver par le tube de sûreté, qui ne doit plonger que de 3 à 5 centimètres dans le liquide, un courant constant d'acide chlor-

hydrique additionné de chlorate de potasse dans une proportion décuple de l'acide primitif, de manière à entretenir ainsi toujours un léger excès de chlore et à alimenter en même temps la fiole avec de nouvelles quantités de gaz chlorhydrique à purifier. En général, la proportion d'acide liquide ainsi ajouté doit être plus forte que celle qui passe à la distillation, autrement on pourrait craindre de ne pas lui fournir assez de chlore.

Quand l'expérience a été bien conduite, l'acide chlorhydrique condensé ne contient ni arsenic, ni chlore.

En modifiant cet appareil conformément aux indications insérées dans le mémoire, on transforme la préparation intermittente de l'acide chlorhydrique pur en une préparation continue sans perte sensible d'acide. L'appareil peut alors être appliqué dans l'industrie.

En terminant, je me fais un devoir de signaler à la Société l'intelligent concours que m'a prêté dans ce travail M. Adolphe Renard, l'un des élèves du laboratoire de chimie de l'École des sciences de Rouen.

Recherches sur la constitution chimique du vert Guignet, par M. SCHEURER-KESTNER.

On n'a pas encore fait d'analyse complète du vert Guignet. Les chimistes qui se sont occupés de ce sujet, M. Salvétat, M. Guignet et M. Shipton n'ont déterminé que les quantités d'oxyde de chrome et d'eau, tandis que l'acide borique, dont il n'est jamais complétement exempt, n'a été dosé que par différence et indiqué par M. Shipton seulement comme élément indispensable à la constitution chimique de cette couleur. Aussi lit-on, dans le remarquable rapport de M. Hofmann sur l'Exposition de Londres de 1862, que l'on n'est pas en core bien fixé sur la constitution chimique exacte de cette substance, surtout quant à la question de savoir si elle retient ou non une proportion quelconque d'acide borique.

M. Guignet (1) a conclu, de trois analyses différentes, que la perte d'eau éprouvée par ce produit, pendant sa calcination, est de 18,5 p. %, correspondant pour l'hydrate à la formule $Cr^4O^3,2H^2O$, c'est-à-dire que ce chimiste l'a considéré comme un hydrate de chrome renfermant moins d'eau que l'hydrate ordinaire, mais retenant peut-être encore des traces d'acide borique; il suppose que l'acide borique agissant, au rouge, sur le bichromate de potassium, peut produire simultanément les borates de chrome et de potassium, ou même un composé

(1) Séance de la Société chimique de Paris du 25 janvier 1859.

double des deux. — Ce borate, mis en contact avec l'eau, serait décomposé comme le sont d'autres borates, celui d'argent par exemple, et ne laisserait qu'un résidu d'oxyde de chrome hydraté, mais qu'il serait difficile d'épuiser par l'eau d'une manière tout à fait complète.

M. Salvétat (1) ayant remarqué un foisonnement avec élévation considérable de température, lorsqu'on traite par l'eau le produit de la calcination du bichromate et de l'acide borique, en a conclu la formation, par voie sèche, d'un composé double de borates potassique et chromique ; composé qui se résoudrait au contact de l'eau en borate de potassium et hydrate de chrome.

Le même chimiste (2) propose la formule $Cr^4O^3,2H^2O$ pour représenter cet hydrate de chrome. De plus il donne une équation (que nous reproduirons plus loin), pour interpréter l'action de l'acide borique sur le bichromate de potasse à la température rouge.

Tels étaient les renseignements publiés sur la nature du vert Guignet, lorsque M. Hofmann engagea M. Shipton à analyser cette substance. — Les analyses de M. Shipton (3) ont donné les résultats suivants :

Oxyde de chrome	76,4	76,5
Eau	11,7	11,2
Acide borique par différence	11,9	12,3
	100,0	100,0

En indiquant la formule $3Cr^4O^3Bo^2O^3,4H^2O$, M. Shipton dit qu'il est loin de penser que cette formule soit établie d'une manière définitive, puisqu'on n'arriverait à ce résultat qu'en parvenant à doser directement le bore.

Il s'agit donc de déterminer si le vert Guignet est un hydrate de chrome ou un borate hydraté ; et, en second lieu, par qu'elle réaction ce composé se forme.

J'ai analysé différents échantillons de vert Guignet, avant et après lui avoir fait subir l'action de réactifs qui devaient en éliminer complétement l'acide borique, libre ou combiné. La méthode analytiqne employée consiste dans les opérations suivantes : La substance a été calcinée au rouge blanc de manière à transformer en oxyde de chrome ordinaire l'oxyde intermédiaire qui se forme d'abord et l'eau calculée

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement de Paris*, séance de juin 1859.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVIII, p. 296.

(3) Rapports du jury de l'Exposition internationale de 1862, par M. A. W. Hofmann. Londres 1863, classe II, section A, p. 74.

soit par la perte de poids, soit en la recueillant dans un tube à chlorure de calcium, en chauffant la substance dans un courant d'air, suivant la méthode employée par M. Shipton ; le produit de la calcination, traité par les acides sulfurique et fluorhydrique, perdait tout son acide borique à l'état de fluorure de bore ; au moyen de cette perte, on calculait l'acide borique, en tenant compte toutefois de la quantité d'acide sulfurique combinée ; le résidu de la calcination a abandonné à l'eau les sulfates alcalins qui ont été précipités par le chlorure de baryum. Le chrome a été dosé soit à l'état d'oxyde, soit à l'état de chromate de plomb.

Le vert Guignet ordinaire, lavé à l'eau bouillante et séché entre 105 et 110°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. Quantité de matière employée	1,108
Eau obtenue	0,153
Perte par l'acide fluorhydrique	0,0585
Sulfate de baryum	0,042

0,718 de matière ont produit 2,417 de chromate de plomb.

II. Quantité de matière employée	0,9995
Eau obtenue	0,139
Perte par l'acide fluorhydrique	0,046
Sulfate de baryum	0,0405
Oxyde de chrome	0,789

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.
Oxyde de chrome	78,0	78,9
Eau	13,8	13,9
Acide borique	6,7	6,0
Oxyde de potassium	1,2	1,1
	99,7	90,9

Ainsi, une certaine quantité d'acide borique et de borate de potassium résiste à l'action de l'eau bouillante.

En faisant bouillir le vert Guignet pendant plusieurs heures avec une dissolution d'hydrate de sodium, l'excès d'acide borique se dissout peu à peu sans que la couleur se trouve changée ; mais le borate de potassium résiste à la dissolution ; et on le retrouve dans le produit lavé et séché :

Quantité de matière	1,605
Eau obtenue	0,234
Perte par l'acide fluorhydrique	0,001
Sulfate de baryum	0,050
Oxyde de chrome	1,330

En centièmes :

Oxyde de chrome	82,9
Eau	14,6
Acide borique	1,1
Oxyde de potassium	1,2
	99,8

D'après des expériences inédites exécutées par M. Guignet, l'ébullition prolongée avec la potasse caustique enlève complétement l'acide borique contenu dans le vert. On doit au même chimiste l'observation suivante, importante au point de vue pratique : le vert ordinaire coagule la gomme, à cause de l'excès de borate de potasse qu'il renferme ; mais il perd cette propriété quand on le fait bouillir avec de l'acide tartrique ou de la crème de tartre, qui font passer ce borate à l'état de crème de tartre soluble. Il reste néanmoins de l'acide borique dans le vert ainsi traité, probablement à l'état de borate basique de sesqui-oxyde de chrome, mais sous cette forme l'acide borique ne coagule pas la gomme.

Pour obtenir le vert Guignet complétement débarrassé d'acide borique et de borates, je l'ai traité par l'acide fluorhydrique étendu ; mais comme il est difficile d'enlever tout l'acide fluorhydrique même par des lavages répétés, j'ai eu recours à la décomposition préalable du borate de potassium par l'acide sulfurique ; l'acide borique mis en liberté a été enlevé au moyen d'une dissolution d'hydrate de soude.

L'hydrate de chrome pur obtenu de cette manière est complétement exempt de bore, et la nuance primitive se conserve. — Cet hydrate, desséché entre 105 et 110°, a donné à l'analyse les nombres suivants :

1,5065 de matière ont produit 0,232 d'eau.

1,1235 de matière ont produit 4,066 de chromate de plomb.

Ces nombres conduisent à la formule :

$$\left.\begin{matrix}2Cr^4\\H^6\end{matrix}\right\}O^9$$

qui exige :

	Théorie.	Expérience.
Oxyde de chrome	84,94	85,0
Eau	15,06	15,4
	100,00	100,4

Les analyses de M. Shipton conduisent à la formule :

$$\left.\begin{matrix}3Cr^4\\H^8\end{matrix}\right\}O^{13}$$

en ne tenant compte que de l'oxyde de chrome et de l'eau, tandis que celles de M. Guignet correspondent à la formule :

$$\left.\begin{matrix}Cr^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^5.$$

Ces divergences peuvent provenir de la nature même du produit renfermant des proportions d'eau différentes, et variant entre ces deux formules extrêmes. Mais il résulte de ces expériences que l'acide borique ne se trouve qu'accidentellement dans le vert Guignet, et que ce produit convenablement purifié n'est constitué que par de l'hydrate de chrome.

La persistance avec laquelle cet hydrate retient l'acide borique semble indiquer qu'il y a d'abord formation d'un borate de chrome, ultérieurement décomposé par l'eau, comme l'avait supposé M. Guignet.

Les expériences qui suivent montrent qu'il en est réellement ainsi.

Lorsqu'on calcine à la température convenable le mélange de bichromate de potassium et d'acide borique, dans les proportions d'une partie du premier sur trois du second, toute l'eau apportée par l'acide borique disparaît pendant la calcination; on obtient une masse verte spongieuse qui est anhydre. Lorsqu'on met cette matière en contact avec l'eau, il y a une réaction chimique manifeste accompagnée d'une élévation de température considérable et provenant de l'hydratation de l'oxyde de chrome, et de la décomposition du borate.

$15^{gr},788$ de ce mélange ont perdu, pendant leur transformation en matière verte, $5^{gr},930$, soit 37,6 p. $^0/_0$. La perte théorique est de 36,6 p. $^0/_0$. La perte observée est trop forte par suite de la volatilisation d'une petite quantité d'acide borique. Le produit obtenu a déjà la coloration verte caractéristique du vert Guignet; par la fusion au rouge vif il perd sa couleur et prend l'aspect olivâtre de l'oxyde de chrome anhydre sans éprouver de diminution de poids sensible. La perte de poids provient, dans ce cas, d'une petite quantité d'acide chromique ayant échappé à la réduction.

$1^{gr},5095$ de substance ont perdu par la fusion 0,006, soit 0,4 p. $^0/_0$. Cette perte serait, en tout cas, insuffisante à représenter l'eau contenue dans le vert Guignet; si l'oxyde de chrome se trouvait dans le vert brut à l'état d'hydrate, cette perte devrait être de 4,05 p. $^0/_0$, c'est-à-dire dix fois celle observée; la matière fondue, épuisée par l'eau, fournit de l'oxyde de chrome ordinaire.

La réaction du bichromate de potassium sur l'acide borique est

exprimée par l'équation suivante, basée sur le départ de toute l'eau de l'acide borique :

$$8(Bo^2O^3,3H^2O) + K^2Cr^2O^4,Cr^2O^3 = Cr^4O^3,6Bo^2O^3 + K^2O,2Bo^2O^3 + 24H^2O + 3O.$$

Il est difficile de déterminer s'il se forme un borate double décomposable par l'eau, ou si le produit obtenu n'est qu'un mélange des deux borates. On peut invoquer, en faveur de la première hypothèse, la présence de petites quantités de borate de potassium dans le vert Guignet, quelque soin que l'on ait mis aux lavages par l'eau bouillante.

Analyse de diverses substances minérales du royaume de Siam, par M. A. TERREIL.

Les diverses substances minérales dont je donne l'analyse plus loin ont été rapportées en 1863 du royaume de Siam par M. Bocour, peintre et naturaliste du muséum d'histoire naturelle.

Ces substances minérales consistent en deux minerais d'or, un corindon hyalin, un bitume, un minerai de fer, un grès, deux argiles et des concrétions particulières trouvées dans une de ces argiles.

L'un des minerais d'or est en paillettes, on le trouve dans les ravins de Pachim au nord-est de Bangkok; l'autre est de l'or en pépites venant de Bantaphan dans la presqu'île Malaise. Ces minerais d'or ont fourni à l'analyse les compositions suivantes :

	OR en paillettes des ravins de Pachim	OR en pépites de Bantaphan.
Or	88.57	90.89
Argent	6.45	8.98
Cuivre	1.42	traces.
Fer	traces.	»
Silice	3.33	»
	99.77	99.87

Le corindon hyalin, ou émeraude orientale, rapporté par M. Bocour, se trouve sur la côte orientale du royaume de Siam dans la province de Chantabun.

L'échantillon analysé est dichroïque, sa couleur ordinaire est le vert-bouteille assez foncé, mais vu par transparence, il paraît d'un beau

bleu violacé, sa cassure est lamelleuse, sa densité à + 15° a été trouvée égale à 3,933.

Ce corindon est composé comme il suit :

Alumine	96,19
Protoxyde de fer	4,10
Silice	traces
	100,29

Le bitume dont l'analyse suit a été pris sur les côtes de Cambojo; il est d'un très-beau noir, il fournit à la distillation des goudrons d'une odeur désagréable, et une eau fortement acide; brûlé au contact de l'air, il répand une odeur sulfureuse très-prononcée et laisse des cendres couleur de rouille. Il a fourni à l'analyse :

Carbone fixe	59,20
Goudrons et huiles volatiles	6,50
Eaux acides	18,40
Gaz	13,29
Cendres	2,61
	100,00

Le tableau suivant contient la composition des autres substances minérales venant du royaume de Siam :

	Minerai de fer de Pexabure. (I)	Grès de Singapore. (II)	Argile des grès de Singapore. (III)	Argile de Bangkok. (IV)	Concrétions de l'argile de Bangkok. (V)
Protoxyde de fer..	»	»	»	»	27.51
Peroxyde de fer...	35.71	6.11	8.14	10.00	15.67
Prot. de mangan..	0.56	»	»	traces.	2.81
Alumine.........	traces.	2.29	33.46	13.12	9.62
Chaux...........	0.97	»	0.80	traces.	1.76
Potasse et soude..	»	»	0.28	traces.	traces.
Azotate d'ammon.	»	»	»	»	traces.
Chlore..........	»	»	traces.	traces.	traces.
Acide sulfurique..	»	»	traces.	traces.	traces.
Acide phosphor...	0.15	»	»	»	»
Acide carbonique.	»	»	»	»	23.62
Silice...........	52.47	92.00	45.00	63.54	12.79
Matières organ....	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Eau.............	8.70	»	12.27	11.16	5.58
	99.31	101.00	99.95	100.63	99.36

(I) ***Minerai de fer de Pexabure.*** — Ce minerai de fer est d'un brun

rouge foncé, il est attaquable par les acides, sa composition correspond à un silicate de peroxyde de fer hydraté ayant pour formule

$$Fe^2O^3,3SiO^3,2HO.$$

(II) *Grès de Singapore.* — Ce grès est coloré en rouge par du peroxyde de fer, il est formé par de gros grains de quartz qui ne sont pas très-fortement agglomérés.

(III) *Argile inférieure aux grès de Singapore.* — Cette argile est grise, elle est veinée de rouge par du peroxyde de fer, elle est assez plastique et résiste assez bien à une haute température sans fondre.

(IV) *Argile de Bangkok.* — L'argile de Bangkok est d'un gris rougeâtre, elle n'est pas plastique et elle résiste moins bien au feu que la précédente.

(V) *Concrétions qui se trouvent dans l'argile de Bangkok.* — Ces concrétions existent en assez grande abondance dans l'argile de Bangkok. On voit que leur composition est tout à fait différente de celle de l'argile. En effet, ces concrétions, à part un peu d'argile, sont composées exclusivement de carbonate de protoxyde de fer, de peroxyde de fer provenant sans doute de la décomposition du carbonate de protoxyde et de carbonate de manganèse; l'argile ne renferme, elle, ni acide carbonique, ni composés de protoxyde de fer ou d'oxyde de manganèse.

D'après M. Bocour, ces concrétions sont très-molles lorsqu'on les trouve dans l'argile, elles durcissent à l'air; elles ont de quatre à cinq centimètres de diamètre. Elles se présentent avec des formes variées assez bizarres; leur couleur est le brun verdâtre, mais elles perdent leur ton verdâtre au contact de l'air et deviennent tout à fait brun rouge.

Procédé pour constater des traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais, par M. A. TERREIL.

On sait qu'il est extrêmement difficile de constater la présence de traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais de fer, à cause de la masse considérable de fer qui est contenue dans la substance et qui retient le chrome avec énergie; dans ce cas, même l'attaque au nitre et à la potasse n'est plus suffisante pour obtenir un résultat satisfaisant.

Voici une méthode assez simple, qui permet de constater, dans ces cas exceptionnels, la présence de traces de chrome :

On traite le métal ou le minerai par les procédés ordinaires, pour en séparer la silice et obtenir une liqueur contenant tous les métaux en dissolution, et dans laquelle le fer se trouve au maximum d'oxidation ; on précipite alors la liqueur par une dissolution très-concentrée de potasse employée en excès, puis on verse, goutte à goutte, dans la liqueur contenant le précipité et chauffée vers 80° à 90°, une dissolution très-étendue de permanganate de potasse, tant que ce permanganate se décolore; la réaction est terminée quand la liqueur prend une légère teinte verte, due à du manganate de potasse qui ne cède plus d'oxygène.

On filtre, on sature la liqueur filtrée par l'acide acétique, qui réduit immédiatement la petite quantité de manganate de potasse qui colorait la dissolution en vert; puis, dans la liqueur, qui souvent est sensiblement colorée en jaune, on verse de l'acétate de plomb qui détermine un précipité jaune de chromate de plomb.

Ce procédé est également applicable à la recherche de traces de tungstène, de vanadium et de molybdène contenues dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais de fer.

Sur une nouvelle propriété générale des éthers,

par M. H. GAL, ancien élève de l'Ecole polytechnique.

La décomposition qu'éprouvent les éthers par l'action des alcalis en fournissant l'alcool et l'acide correspondants, est sans contredit une des propiétés les plus générales et les plus remarquables de ces composés. Je me suis demandé si un dédoublement analogue ne pourrait avoir lieu sous l'influence d'autres agents. Les considérations suivantes me conduisirent à employer l'acide bromhydrique.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'un radical acide sur un alcool, il se forme l'éther correspondant à cet acide, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La formule suivante rend compte de cette réaction :

$$ACl + \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\}O^2 + HCl.$$

A désigne un radical acide, B, un radical alcoolique. C'est là le mode de formation des éthers le plus remarquable par sa généralité.

Les bromures et les iodures des mêmes radicaux se comportent d'une manière analogue avec les alcools, et donnent naissance à un éther composé et à de l'acide bromhydrique ou iodhydrique.

J'ai songé à réaliser la réaction inverse et à voir si, par l'action de

l'acide bromhydrique, par exemple, sur un éther, on ne pourrait déterminer son dédoublement d'une manière parfaitement nette. Cette décomposition ne pouvait s'effectuer que d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\}O^2 + HBr = \begin{matrix}B\\Br\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\A\end{matrix}\right\}O^2$$

et non d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\}O^2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\}O^2 + ABr.$$

Car le bromure d'acide formé réagirait sur l'alcool qui aurait pris naissance.

Les expériences que j'ai faites sur les acides anhydres, si semblables aux éthers, et l'action de l'acide bromhydrique sur l'éther acétique, étudiée par M. Crafts, me permettaient d'espérer un bon résultat de mes essais.

J'ai préféré l'emploi de l'acide bromhydrique à celui des acides chlorhydrique ou iodhydrique par les mêmes motifs qui lui font d'ordinaire accorder la préférence : il est plus stable que l'acide iodhydrique, il l'est moins que l'acide chlorhydrique.

Les éthers soumis à l'expérience appartenaient tous à l'esprit de bois ou à l'alcool ordinaire.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides gras $C^{2m}H^{2m}O^4$. — Si l'on introduit dans des tubes, fermés à une des extrémités, de l'éther méthylformique, et si après l'avoir parfaitement saturé d'acide bromhydrique, on ferme le tube à la lampe, et qu'on le chauffe au bain-marie, on remarque, lorsqu'on brise l'extrémité effilée du tube et qu'on en chauffe légèrement le contenu, qu'il se dégage une vapeur combustible d'une odeur éthérée, qu'il n'est pas difficile de condenser et de reconnaître pour du bromure de méthyle. En répétant plusieurs fois cette opération, il reste dans le tube un liquide bouillant à 100°, et entièrement soluble dans l'eau et dans la potasse; c'est de l'acide formique.

L'acétate, le butyrate, l'œnanthylale de méthyle donnent naissance à des réactions entièrement comparables; il se produit du bromure de méthyle qui se dégage, et il reste dans le tube les acides acétique, butyrique et œnanthylique.

Si au lieu d'employer les éthers de l'esprit de bois on emploie les éthers de l'alcool, il se forme du bromure d'éthyle que l'on peut toujours séparer facilement des acides formique, butyrique, œnanthylique.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides aromatiques $C^{2m}H^{2m-4}O^4$. — Je n'ai soumis à l'action de l'acide bromhydrique que les benzoates d'éthyle et de méthyle; en saturant ces deux éthers un nombre de fois suffisant par l'acide bromhydrique, on en détermine le dédoublement complet en bromure de méthyle et d'éthyle, et en acide benzoïque.

Après chaque saturation, on chauffe les tubes contenant ces éthers au bain-marie. C'est la marche suivie dans toutes ces expériences et que je ne rappellerai plus. Pour l'éther benzoïque, ce traitement, effectué deux ou trois fois, suffit pour faire prendre le contenu des tubes en une masse de cristaux qui emprisonnent entre eux l'éther bromhydrique formé.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides appartenant a la série de l'acide oxalique $C^{2m}H^{2m-2}O^8$. — Les éthers soumis à l'expérience sont les éthers oxalique, succinique et subérique. formés par l'alcool et l'esprit de bois. Leur dédoublement en acide et en bromure de radical alcoolique est des plus nets, circonstance d'autant plus singulière que les éthers succinique et subérique prennent naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution alcoolique d'acide succinique ou d'acide subérique. La même remarque peut s'appliquer aux éthers benzoïques.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides appartenant à la série de l'acide carbonique $C^{2m}H^{2m}O^6$. — L'action de l'acide bromhydrique sur l'éther carbonique présentait un nouvel intérêt, car le composé $C^2H^2O^6$ qui devait se former dans ces conditions n'est pas connu à l'état de liberté.

Cet hydracide dédouble l'éther carbonique de l'alcool en bromure d'éthyle, en eau et en acide carbonique. Le composé $C^2H^2O^6$, en prenant naissance, s'est détruit en fournissant de l'eau et de l'acide carbonique.

J'ai encore étudié l'action de l'acide bromhydrique sur l'azotate d'éthyle; j'ai observé la formation d'éther bromhydrique et d'une grande quantité de vapeurs rutilantes, provenant de la décomposition d'une portion de l'acide azotique formé.

L'acide bromhydrique, en se dissolvant dans un éther, détermine une élévation de température; mais, en général, pour que la réaction s'effectue, il faut chauffer pendant quelque temps le mélange à la température de 100 degrés.

Comme on le voit, les éthers sur lesquels j'ai étudié l'action de l'acide bromhydrique se dédoublent tous, et d'une manière parfaitement

nette, en acide et en éther bromhydriques. Ce sont aussi ceux qui, sous l'action de la potasse, se décomposent d'une manière constante. Il me reste à rechercher maintenant l'action du même hydracide sur les éthers, tels que les éthers cyanhydrique et cyanique, qui, traités par les alcalis, se comportent d'une manière singulière : j'ai commencé des expériences à ce sujet, et bientôt, je pense, je pourrai en soumettre les résultats à la Société.

Note sur la transformation de l'acide tartrique inactif en acide racémique, par M. V. DESSAIGNES.

J'ai fait voir qu'une petite quantité d'acide tartrique inactif prend naissance lorsqu'on soumet l'acide tartrique ordinaire ou l'acide racémique à l'action prolongée de la chaleur, ou lorsqu'on les fait bouillir longtemps avec de l'acide chlorhydrique. Dans cès conditions, la transformation, qui est très-limitée, l'est-elle parce que l'acide tartrique inactif subit lui-même une transformation inverse? Pour m'en assurer, j'ai distillé, à 200°, l'acide tartrique inactif sec, jusqu'à ce qu'environ le tiers de l'acide eût donné des produits volatils. La liqueur distillée consiste surtout en acide pyruvique. Dans le résidu de la cornue, qui n'est que légèrement coloré, ils se forme au bout d'un long temps quelques cristaux qui sont de l'acide tartrique inactif non altéré. L'eau-mère de ces cristaux, qui est un sirop épais, a été à demi neutralisée par l'ammoniaque et on en a retiré deux bisels, par des cristallisations multipliées; l'un, peu soluble, formait environ le tiers de la masse, et j'en ai extrait de l'acide racémique facile à distinguer de l'acide tartrique ordinaire. L'autre sel, plus soluble, n'était que du bitartrate inactif d'ammoniaque.

L'acide tartrique inactif sous les mêmes influences qui le font naître aux dépens de l'acide racémique, se convertit donc lui-même en acide racémique et peut ainsi indirectement être dédoublé en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche. Je me suis aussi assuré que, par une ébullition prolongée de l'acide tartrique inactif dissous dans l'acide chlorhydrique, on le convertit partiellement en acide racémique.

Note sur le pyroxyle, par M. L. MELSENS.

Les propriétés brisantes, les irrégularités dans le tir, l'explosion sous l'influence du choc, la décomposition spontanée, etc., ne permettent pas, dans l'état actuel de la question, de penser à remplacer la poudre de guerre par le pyroxyle. Je crois donc que MM. Pelouze

et Maurey sont dans le vrai en repoussant l'emploi du pyroxyle pour les armes, ainsi que l'ont fait avec raison les commissions militaires de tous les pays. Peut-être néanmoins pourrait-il être utilement employé dans les projectiles creux, à cause de ses propriétés brisantes, surtout pour ceux qui sont destinés à percer les blindages. Je suis même porté à admettre que, si l'on parvenait à fabriquer un produit non susceptible de donner lieu à des explosions spontanées, la propriété que possède le pyroxyle de détoner sous l'influence de faibles chocs devrait encore faire rejeter son emploi dans les armes de guerre, comme on a toujours rejeté les poudres fabriquées au chlorate de potasse, bien que celles-ci ne se décomposent pas spontanément et qu'elles possèdent la propriété de se conserver aussi bien que la poudre ordinaire, mais elles détonent sous l'influence de chocs assez faibles. L'attention ayant été de nouveau attirée sur le pyroxyle dans ces derniers temps, j'ai pensé que les observations suivantes pourraient offrir quelque intérêt aux savants qui s'occupent de la question.

Deux opinions sont en présence : M. le général Lenk pense que l'on peut prévenir les explosions spontanées du pyroxyle en apportant des soins particuliers dans la préparation de ce produit; MM. Pelouze et Maurey, en préparant la matière d'après les données du général Lenk, ont constaté plusieurs explosions à 100° C. L'un des produits préparés par ces savants a même fait explosion à 47° C. En prolongeant suffisamment l'action d'une température de 55 à 80° C., MM. Pelouze et Maurey ont constaté des décompositions du même genre, soit avec le pyroxyle autrichien, soit avec le pyroxyle français. Je dois dire que j'ai pu conserver sans altération une quinzaine d'échantillons de pyroxyle préparés de 1847 à 1850, dans un coin de mon jardin, à Bruxelles, entre deux murs à angle droit, orientés de telle façon que la bissectrice de cet angle coïncide très-sensiblement avec le plan du méridien; ces poudres en coton cardé, en tissus de qualités différentes, en dentelles, sont tassées dans une bouteille en verre ordinaire dont le goulot est fermé, et dont le fond est enlevé et remplacé par un matelas de papier. Ces échantillons sont donc exposés au soleil et à l'abri de l'humidité. On peut admettre que dans ces conditions le pyroxyle a été souvent soumis depuis 2 ans à la température de 69° C. observée au Bouchet dans des masses de coton étendues au soleil sur des draps de séchoir. Cependant j'ai trouvé tous les échantillons intacts, il y a quelques semaines.

J'ai pris au hasard une dizaine de ces échantillons, et je les ai introduits dans des matras d'essayeur; ceux-ci ont été plongés dans une

atmosphère de vapeur d'eau à 100°, pendant 28 jours, depuis 7 heures du matin jusqu'à 7 heures du soir. Un papier de tournesol laissé dans l'intérieur du matras n'a rougi très-légèrement que pour deux de ces échantillons. Aucun n'a fait explosion.

Je dois ajouter que ces matières provenaient de préparations très-différentes; en effet, plusieurs ne constituent pas des poudres énergiques, car elles ont été préparées en vue de la production du collodion.

Quoi qu'il en soit de la nature chimique de ces composés que je n'ai pas soumis à l'analyse, ils brûlent tous d'une façon plus ou moins vive comme le pyroxyle, et paraissent supporter mieux l'action de la chaleur que les produits fabriqués au Bouchet, et ceux préparés par MM. Pelouze et Maurey, soit d'après le procédé de M. le général Lenk, soit d'après les procédés analogues à ceux mis en œuvre au Bouchet.

Ces pyroxyles que j'ai préparés vers 1849 ont été lavés avec précautions par des immersions prolongées dans l'eau; parfois je les laissais plongés dans de l'eau fortement alcalisée par l'ammoniaque caustique; je m'étais aperçu vers cette époque qu'il était convenable de laisser la matière, parfaitement lavée d'ailleurs, en contact avec de la soude caustique. Celle-ci se colorait toujours plus ou moins. Si mes produits offrent plus de résistance que les produits examinés par MM. Pelouze et Maurey, je suis porté à l'attribuer à un lavage par un alcali caustique ou une immersion de plusieurs jours dans de l'eau contenant quelques centièmes de soude. Souvent même je me contentais de presser fortement le pyroxyle au sortir du bain caustique, et je le plongeais dans un deuxième et dans un troisième bain alcalin et caustique; je laissais égoutter et le pressais ensuite; dans cet état, le pyroxyle retenait une petite quantité de soude qui passait à l'état de bicarbonate pendant la dessiccation. Parfois aussi lorsque l'aspect ne me paraissait pas bon en sortant de la lessive caustique, l'échantillon était de nouveau lavé à grande eau et replongé dans le bain de soude caustique pour terminer, ou bien je plongeais le produit dans une dissolution saturée à froid par du bicarbonate de soude et je me contentais d'exprimer fortement la liqueur; le pyroxyle était séché dans cet état.

Le procédé que j'ai employé dans les lavages diffère donc du procédé français et de celui suivi par M. le général Lenk, et je me suis rapproché des conseils qui ont été donnés par M. Schoenbein. Je ferai observer que mes pyroxyles restent souvent imprégnés d'une faible quantité de bicarbonate de sodium, tandis que ceux du général Lenk retiennent environ 2 p. $^0/_0$ de silicate alcalin.

Est-ce à dire qu'il faut attribuer la résistance à la décomposition spontanée de mes préparations à l'effet du lavage à la soude caustique? Je pense que ce serait aller trop loin, car la plupart des échantillons sur lesquels j'ai opéré, ont passé plusieurs années dans l'eau; plusieurs avaient même été envahis à la surface par des cryptogames verts qui se produisent dans les eaux de sources; ce long séjour dans un liquide légèrement alcalin, a pu exercer une action préservatrice.

MM. Pelouze et Maurey font remarquer dans leur mémoire que tous les pyroxyles qu'ils ont analysés contenaient quelques millièmes de matières grasses et de parties solubles dans un mélange d'éther et d'alcool. L'action de la soude doit enlever les matières grasses qui ne sont pas de nature cireuse et doit exercer une action dissolvante aussi sur les produits secondaires, plus facilement décomposables et plus solubles que le pyroxyle, tels que la xyloïdine et le pyroxam.

Quoi qu'il en soit, j'ai pu exposer des pyroxyles lavés à la soude sur le tuyau d'un poële et les *rissoler* sans provoquer l'explosion; bien entendu que j'opérais sur de petites masses étalées, et ne formant pas une pelotte serrée. L'expérience est capricieuse et ne réussit pas toujours, mais elle n'est pas difficile dans ces conditions. Des faits négatifs ne peuvent infirmer ce fait positif.

Quelques échantillons des pyroxyles précédents, lavés à la soude, et retenant une faible quantité d'alcali qui avaient été chauffés au bain-marie pendant un mois environ, n'ont fait explosion que vers 180° C. MM. Payen, Pelouze, Piobert, van Kerckhoff, etc., ont fait des observations analogues. Je reviendrai sur ce point et sur les altérations qui transforment le pyroxyle en un produit brun noir non explosif.

Il me paraît que ces expériences montrent bien que de nouvelles recherches sont nécessaires et que l'étude du pyroxyle doit être reprise avec le plus grand soin.

Le *Bulletin de la Société chimique* (8 octobre 1864) (1) contient une observation de M. Barreswil qui me paraît très-importante dans la question de la préparation du pyroxyle; ce savant cite un fait qui lui est personnel sur la production de l'acide perchromique par l'action de l'eau oxygénée et de l'acide chromique. M. Rose n'a pu reproduire l'expérience de M. Barreswil qu'après l'avoir vu exécuter sous ses yeux.

M. Barreswil se demande si MM. Pelouze et Maurey « ont bien réel« lement obtenu le pyroxyle de M. le général Lenk? Cela paraît pro-

(1) Nouvelle série, t. II, p. 303 (1864).

« bable, car les indications données par M. le général Lenk semblent « complètes, à moins qu'il ne faille attacher une importance réelle à « certaines conditions dont le général n'aurait pas lui-même compris « l'importance en les passant sous silence, les auteurs français les ayant « ainsi ignorées. »

Voyons jusqu'à quel point ces assertions peuvent être admises.

Dans leur travail, MM. Pelouze et Maurey décrivent les procédés employés au Bouchet et ceux du général Lenk (1); ils trouvent inutile de discuter les différences autres, que celle qui consiste dans l'emploi que l'on faisait au Bouchet de presses à vis pour exprimer les acides et l'eau, tandis que le général Lenk emploie dans le même but des *essoreuses* à force centrifuge, à ce que je suppose.

Les savants français ajoutent : « *L'emploi des essoreuses a sur celui des presses l'avantage de ménager les fibres du coton. Il peut donc en résulter un produit plus satisfaisant à l'œil, mais il est évident que cette modification n'influe point sur la composition chimique.*

« *Nous ne discuterons pas les autres différences existant entre le procédé du Bouchet et celui de Hirtenberg.* »

Je ne puis, à mon grand regret, partager l'opinion de MM. Pelouze et Maurey. On appréciera les motifs qui me font opiner tout autrement par le petit récit qui termine cette note. J'admettrai même avec les savants français, jusqu'à preuve du contraire : 1° que l'intervention de 2 $^0/_0$ de silicate de sodium n'a pas l'importance qui lui est attribuée par M. le général Lenk; 2° qu'un lavage de quelques jours équivaut à un lavage prolongé de 6 semaines, suivi d'un lessivage au carbonate de potasse à 2° B et 100° C, terminé par un dernier lavage à l'eau, ce qui n'est pas absolument prouvé, selon moi. Mais, à mon avis, c'est à l'emploi des presses à vis qui, dans certains cas, peuvent empêcher un bon lavage que l'on doit attribuer les explosions spontanées survenues au Bouchet et à Vincennes, et la détérioration des 16 échantillons prélevés sur 28, fabriqués au Bouchet en 1847.

Je n'ai pas de motifs pour mettre en doute les analyses sur lesquelles MM. Pelouze et Maurey établissent la formule du pyroxyle, qu'ils représentent par $C^{24}H^{18}O^{18},5AzO^5$, mais je me refuse à admettre que celle qui est déduite des analyses de MM. Redtenbacher, Schrœtter et Schneider

$$\left.\begin{matrix}C^{24}H^{14}\\(AzO^4)^6\end{matrix}\right\}O^{24}$$

(2) Je n'ai pas en ma possession les mémoires du général Lenk, et je ne les connais que par les publications françaises.

soit inexacte ; je suis porté à croire, avec les savants que je viens de citer, qu'il peut exister un corps ayant cette formule, mais je me demande si l'on peut traduire le *pyroxyle balistique* en formule. A mon sens, les savants français et les savants autrichiens n'ont pas opéré sur le même produit, et la question analytique devrait être reprise. En effet, les nombres obtenus par MM. Pelouze et Maurey, semblent indiquer que leur produit peut être mêlé d'une très-faible quantité d'un corps moins nitré, analogue à la xyloïdine, la nitramidine ou le pyroxam, plus explosif, plus facilement décomposable spontanément que le véritable pyroxyle, ainsi que tous les chimistes l'admettent. Tous ces corps contiennent plus de carbone, plus d'hydrogène, moins d'azote et moins d'oxygène que ne l'exige la formule adoptée par le général Lenk et par MM. Pelouze et Maurey.

Je me permettrai aussi de ne pas partager absolument l'opinion qui tendrait à admettre *que le rendement constitue la base la plus solide pour établir la vraie composition du pyroxyle.*

Il me semble que les savants français auraient dû prouver qu'ils ne perdent aucun produit accessoire, qui resterait dissous dans les acides, les eaux ordinaires et les eaux alcalines qu'ils emploient, et il me paraît impossible de réaliser comme ils le prétendent, la théorie d'une manière absolue ; les rapports suivants justifient, ce me semble, cette observation :

$$\frac{C^{24}H^{20}O^{20}}{C^{24}H^{18}Az^{5}O^{43}} = \frac{324}{576} = \frac{100,00}{177,77}$$

$$\frac{C^{24}H^{20}O^{20}}{C^{24}H^{14}Az^{6}O^{44}} = \frac{324}{495} = \frac{100,00}{183,33}$$

Il me semble qu'une perte de 5 ou 6 pour cent sur la somme du produit à obtenir se comprend facilement, et qu'il est plus logique d'admettre ce déficit, que de croire qu'on réalise exactement la théorie. Faisons observer aussi qu'avec des lavages mal exécutés il se produit incontestablement des substances gommeuses ou sucrées, solubles dans l'eau, analogues à celles qu'on retrouve parfois dans les produits de la décomposition spontanée du pyroxyle et que MM. Pelouze et Maurey ont observées dans un des produits détériorés du Bouchet (1).

Je dois ajouter encore, s'il m'est permis d'en juger par mes propres expériences, que MM. Maurey et Pelouze ont dû opérer avec beaucoup de soin et d'exactitude pour établir le rendement ; quelques expé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, p. 204 et 205, t. III, 4e série.

riences m'ont prouvé, en effet, que je notais un peu au-dessous de leur chiffre.

Sans entrer pour le moment dans plus de détails sur la décomposition spontanée du pyroxyle sous les influences ordinaires, telles que la chaleur, l'humidité, la lumière, je citerai seulement une expérience qui démontre qu'il faut tenir compte de l'action de l'humidité, et que des poudres conservées humides sont dans des conditions toutes spéciales. Humides et tassées, elles fermenteront sans doute; humides et alcalines, elles permettent le dévéloppement de végétations; humides, tassées et acides, leur détérioration sera sans doute accélérée.

Ainsi, des pyroxyles alcalisés par du bicarbonate de soude, ont été desséchés, puis placés au bain-marie; un papier de tournesol bleu très-sensible est introduit au milieu de la poudre. Le papier bleu reste bleu pendant près d'un mois. On place la poudre dans un matras, on entoure celui-ci de vapeur; le papier bleu ne change pas. Si l'on introduit alors une goutte d'eau dans le matras, quelques minutes après le papier bleu prend une teinte rouge qui indique la présence d'un acide énergique.

Je signale ce point afin de ne pas être accusé de croire à l'inaltéraité absolue du pyroxyle, parce que je n'admets pas une altérabilité aussi facile, aussi prompte et aussi capricieuse que celle qui lui est attribuée par MM. Pelouze et Maurey.

En résumé je crois pouvoir admettre que les essoreuses ne permettent pas au coton de se pelotonner, comme cela arrive pour le coton sortant des presses; que le contact de l'eau froide peut se renouveler très-rapidement et très-facilement dans le coton essoré; que l'on évite par cela même une élévation de température dans le premier moment du lavage; élévation de température pouvant aller jusqu'au dégagement de vapeurs rutilantes ou au moins jusqu'à la transformation du pyroxyle en matières gluantes, gommeuses, etc. — Je suis étonné, aujourd'hui que les procédés de Hirtenberg sont connus, que le général Lenk n'ait pas attiré l'attention sur ce point critique de la fabrication; je ne connais pas les détails des opérations du lavage tel qu'on l'exécutait au Bouchet; il serait du reste impossible d'exercer une surveillance continuelle et intelligente sur des ouvriers obligés à détruire l'adhérence des fibres produite par la presse. Il me semble que l'opération devrait être exécutée par des machines et les produits examinés ensuite avec intelligence. Jusqu'à preuve du contraire et en admettant qu'il peut y avoir du pyroxyle peu ou point décomposable spontanément, je pense qu'on peut admettre que s'il existe tant d'exemples de

décompositions spontanées de pyroxyle à côté d'exemples d'une excellente conservation, la faute en est aux procédés suivis et non à la matière qui réclame dans toutes les phases de sa fabrication, les soins les plus assidus, les plus minutieux et les plus intelligents (1).

Expériences relatives à l'action de l'air sur les huiles grasses d'origine végétale, par M. S. CLOEZ.

On sait depuis longtemps que les matières grasses huileuses s'altèrent plus ou moins rapidement par leur exposition à l'air, et tout le monde sait de plus que cette altération est due à l'absorption de l'oxygène.

Les huiles qui se dessèchent au contact de l'air sont désignées sous le nom d'*huiles siccatives*, et l'on appelle *huiles non siccatives* celles qui s'épaississent à l'air sans se durcir. Cette distinction, établie d'après

(1) Vers 1849, deux arquebusiers distingués de Bruxelles avaient fabriqué un pistolet et une carabine à aiguille se chargeant par la culasse; la balle creuse portait une charge de poudre coton; le fond du creux de la balle recevait une faible quantité de fulminate destiné à produire l'inflammation. Un chimiste leur avait enseigné la préparation du pyroxyle et leur avait remis une provision du produit ainsi que le matériel nécessaire à la fabrication. La provision de pyroxyle épuisée, ces industriels se firent aider, pour en préparer de nouveau, par un pharmacien de Bruxelles; mais il leur fut impossible d'obtenir un bon produit; ce pyroxyle ne possédait aucune qualité qui permît de s'en servir dans leurs armes; quoique bien lavé, il acquérait très-rapidement une odeur nitreuse; sa force de propulsion dans l'arme était insuffisante et il se détériorait.

Le chimiste qui avait guidé les arquebusiers était absent et, tout en suivant très-exactement ses recommandations, il leur fut impossible de réaliser une bonne fabrication. Ils me prièrent, en qualité d'ami de leur chimiste absent, de les guider et d'examiner tous leurs produits.

Je constatai que le coton était propre, bien cardé; l'acide azotique avait une densité convenable, l'acide sulfurique aussi, et dès le premier essai je fis à mon laboratoire, avec leurs matières, une poudre excellente. Ils se mirent depuis seuls à l'œuvre, et à différentes reprises ils ne firent que des produits détestables. Ce fut à la suite d'une série de mécomptes qu'ils m'appelèrent pour assister à leurs opérations. Je trouvai leur coton plongé dans un mélange d'acide azotique et sulfurique préparé d'avance; je ne me souviens plus des proportions exactes, mais je crois que c'était 1 en poids d'acide azotique pour 3 d'acide sulfurique; après un certain temps d'immersion, on enlevait le coton et on le soumettait à l'action d'une presse pour en faire écouler l'acide en excès. — On formait ainsi des espèces de galettes de coton qu'on lavait ensuite à l'eau pure. A la vue de la première masse de coton qu'on plongeait dans l'eau, je ne pus m'empêcher de m'écrier qu'on allait faire une poudre détestable; c'est, en effet, ce qui arriva. — Je pris au hasard, dans le tas, deux parties de coton, et je fis le lavage en vue d'obtenir une mauvaise poudre, comme celle qu'on venait de fabriquer; le pyroxyle lavé de la même manière par moi était absolument mauvais; la deuxième portion de coton était destinée à prouver que si l'immersion dans l'eau était bien conduite, rien n'empêchait de fabriquer une poudre excellente avec un produit identique à celui qui venait d'en fournir une détestable. — Je fis ouvrir le coton le plus possible, et quand il fut parfaitement étalé, je le plongeai brusquement dans l'eau en prenant le soin de le remuer et de le comprimer constamment. — La poudre obtenue fut de première qualité, en tout semblable au produit fabriqué dans le temps par le premier chimiste. J'ai conservé depuis cette époque des balles pour pistolet, elles sont absolument intactes et se trouvent aujourd'hui dans les mains de M. le capitaine Caron, ainsi que le pistolet en acier fondu qui a tiré au delà de 50,000 coups.

un caractère unique sans relation connue avec la composition des substances qu'il sert à classer, doit être conservée provisoirement; il sera toujours temps de l'abandonner quand on connaîtra mieux les changements chimiques que subissent les diverses espèces de corps gras neutres soumises à l'action de l'oxygène, à la température ordinaire ou à une température supérieure à 100 degrés.

Le travail que j'ai entrepris sur les huiles a précisément pour but essentiel la connaissance de ces modifications, sur la nature desquelles on n'a que des idées vagues et incertaines.

Le cadre de mes expériences, tracé depuis longtemps, est en grande partie rempli ; il comprend :

1° L'action de l'air, à la température ordinaire, sur cinquante espèces d'huiles végétales d'origine authentique;

2° L'action d'un courant d'air sur quatre sortes d'huiles chauffées à 100 degrés ; ces huiles sont celles de sésame, de ricin, de lin et d'œillette;

3° L'influence de l'obscurité et de la lumière, diversement colorée, sur la marche du phénomène de l'oxydation des mêmes huiles exposées à l'air, à la température ordinaire ;

4° L'action de l'oxygène pur sur ces huiles à la température ordinaire et à une température de 150 degrés ;

5° L'action de l'oxygène ozoné, de l'eau oxygénée et de quelques autres corps oxydants ;

6° Enfin l'étude spéciale des produits résultant de l'oxydation des huiles après une exposition prolongée au contact de l'air.

La partie la plus longue de mon travail a été, sans contredit, l'extraction des huiles que je voulais expérimenter. Je ne pouvais pas penser à me procurer ces huiles dans le commerce : d'abord la plupart ne s'y trouvent pas, et en second lieu, même pour celles que j'aurais pu avoir, par cette source, dans un état de pureté suffisant, il était préférable de les préparer dans les mêmes conditions que les autres, pour avoir des résultats à peu près comparables.

Je ne me suis pas borné d'ailleurs à extraire simplement les huiles dont j'avais besoin pour mes essais; j'ai cherché de plus à déterminer exactement la proportion de ces huiles contenues dans les graines; J'ai été amené de cette manière à faire l'analyse de toutes les graines oléagineuses indigènes ou exotiques que j'ai pu me procurer. Le nombre de ces analyses, faites dans l'espace de deux années, s'élève aujourd'hui à plus de deux cents, s'appliquant à cent trente-cinq espèces de plantes de diverses familles.

Chaque analyse comprend :

(*a*) Le poids d'un volume déterminé de la graine dans l'état où elle a été examinée.

(*b*) La perte d'humidité que cette graine éprouve à la température de 100 degrés.

(*c*) La proportion de matière grasse en poids pour 100 parties de graines à l'état normal et à l'état de dessiccation obtenue à 100 degrés.

(*d*) La quantité de matières minérales laissée par l'incinération de 100 p. de graine.

(*e*) Le poids spécifique de la matière grasse liquide ou solide à la température de 15 degrés.

a. — Poids de la graine.

J'ai pris le poids d'un volume déterminé de chaque graine en remplissant une mesure jaugée de façon à réaliser les conditions du mesurage à l'hectolitre; à cet effet, on donne quelques secousses au vase après qu'on y a versé la graine, on achève alors de remplir la jauge, puis on prend le poids de son contenu.

b. — Dessiccation.

Cette opération a été exécutée en soumettant 5 grammes de chaque espèce de graine dans une étuve à air, à une température constante de 100 degrés; ordinairement la dessiccation est complète au bout de six à huit heures, mais on doit continuer l'opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence entre deux pesées consécutives; la perte de poids constatée par la balance représente la quantité d'humidité que la graine contient à l'état normal.

c. — Extraction de la matière grasse.

Je me bornerai à indiquer le principe du procédé employé pour extraire les matières grasses sans m'étendre sur la disposition de l'appareil dont la description sera plus claire avec le secours d'une figure.

Le dissolvant employé dans mes expériences pour extraire les huiles est le sulfure de carbone. Ce produit a seulement besoin d'être bien purifié avant son emploi; il tient ordinairement en dissolution une substance sulfurée infecte, assez difficile à enlever par une simple distillation; pour arriver à le purifier rapidement, on le met en contact, pendant 24 heures, avec une petite quantité de sublimé corrosif finement pulvérisé, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange ; le sel mercuriel retient à l'état de combinaison une matière fétide qu'on ne

peut pas faire disparaître autrement; on décante ensuite le liquide et on y ajoute deux centièmes de son poids d'un corps gras inodore; on n'a plus alors qu'à distiller ce mélange au bain-marie à une température modérée.

Les divers procédés employés pour le dosage de l'huile des graines reposent sur le principe de la méthode de déplacement; j'ai été amené, après de nombreux essais, à modifier ce système, et au lieu de verser le liquide dissolvant sur la matière à épuiser, je fais arriver de bas en haut ce dissolvant à l'état de vapeur dans la masse, au moyen d'un serpentin métallique percé d'une infinité de petits trous.

L'appareil est très-simple en lui-même; il fonctionne régulièrement et d'une manière continue, et j'ai tout lieu de croire qu'il pourra être employé utilement dans l'industrie.

d. — Incinération.

Pour déterminer la proportion des substances minérales, on a incinéré à blanc 5 grammes de chaque espèce de graine dans une capsule en platine placée dans le moufle d'un fourneau de coupellation; on a toujours eu soin de débarrasser préalablement la graine du sable et de toutes les matières étrangères qui s'y trouvent mélangées.

e. — Poids spécifique des matières grasses.

Le poids spécifique ou densité des huiles et des corps gras solides est utile à connaître; les nombres trouvés dans mes expériences, en ce qui concerne les huiles déjà connues, conduisent à cette conclusion intéressante, à savoir, que le sulfure de carbone, en agissant sur les graines oléifères, fournit généralement des produits identiques, quant à la densité, avec ceux que l'on obtient par la pression.

On admet assez généralement que la proportion de matière huileuse contenue dans une graine oléagineuse est variable suivant la nature du terrain où elle a été récoltée et suivant plusieurs autres circonstances qui n'ont pas encore été suffisamment étudiées; mes expériences semblent montrer que cette opinion est peu fondée, car en analysant des faînes provenant de trois forêts dont le sol est différent, tant par sa composition chimique, que par sa constitution physique, j'ai obtenu à 5 millièmes près le même rendement en matière grasse. Il en a été encore de même pour l'analyse de 3 échantillons de colza de saison, dont l'un a été récolté, en 1858, dans la Vendée, le second, en 1859, dans le Nord, et le dernier, en 1862, dans la Somme. Il est à remarquer que toutes ces graines avaient été triées à la main, qu'elles

étaient parfaitement saines et arrivées à un état de complète maturité.

J'ai dressé un tableau des résultats fournis par l'analyse des 50 sortes de graines dont les huiles ont été exposées au contact de l'air pendant 18 mois, depuis le 25 février 1863 jusqu'au 25 août 1864. Ces résultats forment six colonnes, dont une indique le volume calculé de matière grasse, fournie par 1 hectolitre de graine. Ce mode d'évaluation est presque seul en usage dans les huileries ; au point de vue pratique il est, en effet, le plus simple et le plus facile.

L'exposition des huiles à l'air a eu lieu dans des capsules en verre tarées d'avance et portant chacune un numéro gravé à l'acide fluorhydrique. On a pesé 10 grammes dans chaque capsule, que l'on a recouverte d'une petite feuille de papier non collé.

Tous les 3 mois on a pesé les capsules, en notant chaque fois le changement de poids. Tous les échantillons, sans exception, ont augmenté d'une quantité qui varie de 2,5 à 8,5 p. $^0/_0$ de leur poids; mais un fait à noter, c'est que l'augmentation n'a pas continué jusqu'à la fin de l'expérience ; il y a eu, au contraire, diminution à partir d'une certaine époque, de telle sorte que si on représentait graphiquement le phénomène, on aurait une courbe avec un point de rebroussement. Je ne rapporterai pas ici les nombres obtenus dans les six pesées dont chaque espèce d'huile a été l'objet. Je me bornerai à placer dans une septième colonne du tableau le poids final de 10 grammes des diverses espèces d'huile, après 18 mois d'exposition à l'air.

(Tableau.)

Tableau de l'analyse de cinquante espèces de graines oléifères

AVEC LES RÉSULTATS DE L'EXPOSITION DES HUILES A L'AIR.

NOMS des plantes.	POIDS de l'hectolit. de graine.	MATIÈRE GRASSE		PERTE en eau à 100 degr.	CENDRE pour 100 part.	DENSITÉ de la matière grasse à 15 degrés.	POIDS de 10 gr. des huiles après 18 mois d'exposition à l'air.	ÉTAT de la matière grasse après l'exposition à l'air.
		en poids pour 100 part.	en volume par hectolitre.					
	kil.	gr.	gr.	gr.	gr.		gr.	
Coprals	57.84	69.300	42.900	5.04	1.36	0.93427	10.280	Non modifié en appar.
Cardon	64.80	20.010	14.005	9.02	3.46	0.92585	10.759	Presque sol., surf. ridée.
Bardane	51.64	19.032	10.559	11.12	3.08	0.93075	10.7765	Id. surf. ondul.
Madi	45.69	32.700	16.079	8.34	4.16	0.92922	10.690	Id. surf. ridée.
Helianthe	44.00	21.810	10.374	9.30	3.20	0.92504	10.689	Id. id.
Kam-till	66.80	35.100	25.414	7.94	3.84	0.92261	10.733	Id. surf. unie.
Douce amère	48.75	23.86	12.524	7.44	2.82	0.92855	10.8025	Id. surf. tr.-rid.
Stramoine	58.475	25.00	15.940	8.56	2.92	0.92284	10.698	Solide, surf. unie.
Paulonie	6.70	21.98	1.592	10.18	3.15	0.92504	10.8117	Tr.-épaissie, surf. ondul.
Sésame blanc de l'Inde	62.20	53.95	36.311	5.24	5.68	0.92415	10.483	Epaissie, surf. unie.
Moldavique	64.00	21.32	14.634	10.04	5.60	0.93235	10.835	Presque sol., surf. tr.-rid.
Olives	67.10	39.45	28.883	29.20	1.79	0.91647	10.372	Liquide, à peine épaissie.
Houx	59.80	25.905	16.796	7.62	1.96	0.92218	10.802	Tr.-épaissie, surf. unie.
Cotonnier	63.00	23.675	15.931	9.30	3.76	0.93625	10.397	Liquide, à peine épaissie.
Epurge	56.82	43.75	26.842	7.34	2.76	0.92613	10.438	Id. id.
Bancoul (décortiqué)	46.873	62.12	31.166	5.14	3.18	0.93427	10.742	Solide, surf. ridée.
Ricin .... id.	56.10	68.81	40.073	3.76	2.56	0.96329	10.268	Liquide, à peine épaissie.

Croton	48.73	37.03	19.142	6.48	2.72	0.94263	10.476	Tr.-épaissie, surf. unie.
Lin	69.62	37.95	28.253	7.84	3.90	0.93515	10.703	Solide, surf. tr.-ridée.
Pistaches	62.60	5.40	35.034	8.10	2.60	0.91844	10.505	Liquide, peu épaissie.
Marron d'Inde	57.40	5.215	3.243	12.65	1.755	0.92319	10.542	Liquide, épaissie.
Fusain	57.60	44.80	26.961	7.74	3.06	0.95717	10.391	Liquide, peu épaissie.
Thlaspi	73.14	18.45	14.619	12.76	5.50	0.92306	10.812	Solide, surf. unie.
Cameline	67.04	31.64	22.784	8.84	4.16	0.93075	10.810	Presque sol., surf. ondul.
Cresson alenois	75.39	23.975	19.507	10.40	4.66	0.92658	10.856	Id. surf. unie.
Colza de printemps	62.25	39.50	26.997	8.84	3.30	0.9108	10.566	Liquide, épaissie.
Colza de saison	68.80	43.425	32.770	7.64	3.56	0.91170	10.527	Id. id.
Chou cavalier	69.87	39.25	29.721	9.08	3.60	0.92271	10.536	Id. id.
Rutabaga	66.60	39.10	28.428	8.44	2.68	0.91602	10.542	Id. id.
Navette d'hiver	66.79	40.975	29.891	8.70	3.36	0.91555	10.537	Id. id.
Navette d'été	69.93	40.625	30.986	8.72	3.32	0.91648	10.539	Id. id.
Navet turneps	70.70	37.60	29.094	9.10	3.80	0.91759	10.542	Id. id.
Moutarde champêtre	72.55	25.70	20.244	7.74	4.36	0.92102	10.524	Id. id.
Moutarde noire	72.60	31.925	24.82	8.24	4.90	0.93383	10.572	Id. id.
Moutarde blanche	75.425	31.275	25.592	8.42	3.30	0.92174	10.527	Id. id.
Radis oléifère	68.60	36.13	26.579	8.40	4.16	0.93251	10.537	Id. id.
Glaucie jaune	65.00	37.75	26.842	6.84	8.40	0.92416	10.773	Solide, surf. tr.-ridée.
Glaucie rouge	65.84	27.083	19.268	7.24	11.16	0.92547	10.696	Id. id.
Œillette	60.80	42.30	27.743	7.40	6.48	0.92702	10.705	Id. id.
Chenevis	56.00	31.50	18.952	8.80	4.70	0.93075	10.778	Id. id.
Courge	38.70	39.225	16.236	6.44	3.96	0.93493	10.740	Presque sol., surf. unie.
Onagre	40.05	21.83	9.473	10.68	4.52	0.92987	10.682	Id. surf. ridée.
Amandes douces	58.92	55.69	35.88	5.64	2.85	0.91844	10.459	Liquide, peu épaissie.
Amandes d'abricots	57.50	43.63	26.662	7.28	2.46	0.91632	10.547	Id. id.
Arachides décortiq	62.15	50.50	34.184	5.26	1.62	0.91822	10.4[illegible]6	Id. id.
Noix sans coques	44.166	64.325	30.588	4.68	2.00	0.92878	10.747	Solide, surf. tr.-ridée.
Faînes décortiquées	63.45	43.52	30.051	9.14	3.30	0.91888	10.621	Tr.-épaissie, surf. unie.
Noisettes des bois s. coq.	54.45	60.35	28.375	6.64	2.16	0.91987	10.434	Liquide, peu épaissie.
Epicea	55.00	32.40	19.056	9.12	3.90	0.93515	10.785	Solide, surf. tr.-ridée.
Pin pignon sans coque	54.80	44.736	26.308	7.88	4.10	0.91963	10.825	Tr.-épaissie, surf. unie.

Toutes les huiles comprises dans le tableau qui précède ont été soumises à l'analyse élémentaire avant leur exposition à l'air; on a déterminé de cette manière les quantités respectives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène que chacune d'elles renferme. On les a analysées de nouveau après leur exposition à l'air, en tenant compte de l'augmentation de poids, puis en rapprochant les résultats des premières analyses et des dernières. On a obtenu des nombres qui représentent les quantités pondérables de carbone et d'hydrogène dégagées de chaque huile pendant son oxydation et la quantité, beaucoup plus forte, d'oxygène qui a été fixée.

Il est inutile de consigner ici les résultats de toutes les analyses; ces détails trouveront naturellement leur place dans un mémoire plus étendu. Je me bornerai à rapporter, comme exemple, les nombres fournis par quatre espèces d'huiles qui m'ont servi pour deux autres séries d'expériences; ce sont les huiles de sésame, de ricin, de lin et d'œillette.

1. — *Huile de sésame.*

10 grammes de cette huile, après 18 mois d'exposition à l'air, pèsent 10gr,483.

Huile récente		Huile aérée			
Composition p. 100 parties.		P. 100 part.	P. 104gr,83.		Différence.
Carbone	78,670	70,705	74,12	—	4,55
Hydrogène	11,678	10,636	11,15	—	0,528
Oxygène	9,652	18,659	19,56	+	9,918
	100,000	100,000	104,83		

2. — *Huile de ricin.*

10 grammes de cette huile, après 18 mois d'exposition à l'air, pèsent 10gr,268.

Huile récente		Huile aérée			
Composition p. 100 parties.		P. 100 part.	P. 102gr,68.		Différence.
Carbone	74,361	72,125	74,058	—	0,303
Hydrogène	11,402	11,108	11,405	+	0,003
Oxygène	14,237	16,767	17,217	+	2,980
	100,000	100,000	102,680		

3. — *Huile de lin.*

10 grammes de cette huile, après 18 mois d'exposition à l'air, pèsent 10gr,703.

Huile récente		Huile aérée		
Composition p. 100 parties.		P. 100 part.	P. 107gr,03.	Différence.
Carbone	77,57	67,55	72,299	— 5,271
Hydrogène	11,33	9,88	10,574	— 0,756
Oxygène	11,10	22,57	24,157	+ 13,057
	100,00	100,00	107,030	

4. — *Huile d'œillette.*

10 grammes de cette huile, après 18 mois d'exposition à l'air, pèsent $10^{gr},705$.

Huile récente		Huile aérée		
Composition p. 100 parties.		P. 100 part.	P. 107gr,05.	Différence.
Carbone	77,497	66,68	71,381	— 6,116
Hydrogène	11,398	9,94	10,641	— 0,757
Oxygène	11,105	23,38	25,028	+ 13,923
	100,000	100,00	107,050	

On voit par ces résultats que les huiles exposées à l'air perdent du carbone et de l'hydrogène, et absorbent une grande quantité d'oxygène.

On peut se demander maintenant sous quelle forme le carbone et l'hydrogène sont éliminés. Je me suis assuré, après de Saussure, qu'une portion du carbone passe à l'état d'acide carbonique; mais j'ai constaté, en outre, que la quantité d'acide carbonique produite ne représente pas, à beaucoup près, tout le carbone disparu.

De même pour l'hydrogène une partie se dégage à l'état d'eau, mais il s'en élimine aussi sous une autre forme.

Ces faits s'expliquent aisément par la production d'un composé carboné volatil dont l'odeur irritante se rapproche beaucoup de celle de l'acroléïne: c'est une matière qui colore en brun les feuilles de papier non collé servant à recouvrir les huiles exposées à l'air.

Certains ouvrages, imprimés anciennement, sont colorés de la même façon, et il n'est pas douteux pour moi que cette coloration soit le résultat de l'oxydation lente de l'huile entrant dans l'encre d'impression et de la formation du produit à odeur suffocante, dont j'ai pu reconnaître l'existence dans de l'air laissé pendant une dizaine de jours en présence d'une huile siccative.

Note sur le rapport existant entre la quantité d'huile contenue dans quelques graines oléagineuses et la quantité qu'on en obtient par la pression, par M. S. CLOEZ.

La proportion de matière grasse contenue dans une graine peut être évaluée presque rigoureusement, en épuisant cette graine convenablement divisée par un dissolvant neutre volatil, tel que l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme, etc.

De tous ces liquides, le sulfure de carbone bien purifié est celui qui donne les résultats les plus satisfaisants; il dissout moins de substances étrangères aux corps gras que l'éther, et il est pour beaucoup d'autres raisons préférable à la benzine et au chloroforme.

L'extraction de l'huile des graines et des tourteaux, au moyen du sulfure de carbone, se fait commodément dans un appareil à épuisement particulier, où le dissolvant arrive à l'état de vapeur au contact de la matière à épuiser, se condense dans la masse, la pénètre, enlève peu à peu toutes les parties solubles et retombe avec elles dans un ballon placé au-dessous, que l'on chauffe au bain-marie, et d'où le liquide volatil s'élève continuellement à l'état de vapeur jusqu'au moment où on arrête l'opération, lorsque la matière à traiter est complétement épuisée.

On sépare l'huile du dissolvant par la distillation à une température de 70 à 80°; mais, vers la fin de l'expérience, il est nécessaire de chauffer jusqu'à 140° et de faire passer en même temps dans l'appareil un courant de gaz acide carbonique desséché pour enlever les dernières traces de sulfure de carbone.

L'analyse comparative des graines oléifères et des tourteaux qui en proviennent a été faite exactement de la même manière; on s'est borné à déterminer :

1° La quantité de matière grasse soluble dans le sulfure de carbone;

2° La proportion des substances minérales obtenues par l'incinération;

3° La perte en humidité à la température de 110°;

4° La proportion des matières organiques autres que l'huile.

L'extraction de l'huile par la pression a été faite industriellement par les procédés ordinaires, dans l'usine de M. Boca-Gellé, à Valenciennes. On a eu soin, bien entendu, de prélever un échantillon de chaque graine soumise à l'essai, et on a également mis de côté une portion du tourteau au sortir du pressoir.

Voici les résultats des expériences faites sur cinq espèces de graines :

I. *Colza de Vendée, récolte de* 1858.

L'hectolitre de cette graine pèse 65 kilogrammes; elle a donné à M. Boca, par la pression :

	Par hectol.	Pour 100 kilog.
Huile	24,5	37,69
Tourteau	39,5	60,69
Perte	1,0	1,62
	65,0	100,00

Analyse de la graine et du tourteau de colza de Vendée pour 100 parties :

	Graine.	Tourteau.
Huile	44,20	10,20
Substances minérales	3,10	5,64
Humidité	7,70	13,32
Substances ligneuses et autres	45,00	70,84
	100,00	100,00

Ces résultats, rapprochés, montrent que le poids de l'huile contenue dans 100 kilogrammes de graine étant de $44^k,2$

On a obtenu par la pression $37^k,69$
Il est resté dans les $39^k,5$ de tourteau $6^k,19$ } = $43^k,88$

On voit, en outre, par ces derniers nombres, que le rapport entre la quantité d'huile obtenue par la presse et la quantité totale contenue dans la graine est égal à 853/1000.

Il est à noter ici que l'huile retenue dans le tourteau des graines oléagineuses n'est pas entièrement perdue, comme certaines personnes l'affirment; une grande partie de ces résidus sert à l'engraissement des bestiaux; on comprend que si la matière grasse en avait été enlevée complétement, on ne pourrait plus les utiliser pour cet usage, et leur valeur baisserait notablement.

II. *Caméline du Nord, récolte de* 1859.

La graine est de qualité médiocre; l'hectolitre pèse 66 kilogrammes. M. Boca en a retiré par la pression :

	Par hectol.	Pour 100 kilog.
Huile	18	27,27
Tourteau	47	71,21
Perte	1	1,52
	66	100,00

Composition de la graine et du tourteau de caméline :

	Graine.	Tourteau.
Huile	31,64	7,40
Substances minérales	4,16	10,24
Humidité	8,84	11,94
Substances ligneuses et autres	55,36	70,42
	100,00	100,00

Le poids de l'huile contenue dans 100 kilogrammes de graine étant de 31^k,64

On a obtenu par la pression	27^k,27	= 32^k,53
Il est resté dans les 47 kilog. de tourteau	5^k,26	

Le rapport entre la quantité d'huile extraite par pression et la quantité totale contenue dans la graine est égale à 861/1000, mais ce rapport est plus grand qu'il ne devrait l'être, parce que la graine a été pressée plus qu'on ne le fait ordinairement.

III. *Graine d'œillette du Pas-de-Calais, récolte de* 1859.

L'hectolitre de cette graine, bien saine, pèse 59 kilogrammes ; elle a donné par la pression à M. Boca :

	Par hectol.	Pour 100 kilog.
Huile	22	37,29
Tourteau	36	61,01
Perte	1	1,70
	59	100,00

Composition de la graine et du tourteau d'œillette pour 100 parties :

	Graine.	Tourteau.
Huile	44,0	11,20
Substances minérales	6,26	10,28
Humidité	7,50	11,40
Substances ligneuses	42,24	67,12
	100,00	100,00

Le poids de l'huile trouvée dans 100 kilogrammes de graine d'œillette a été de 44^k,00

La pression en a donné	37^k,29	= 44^k,12
Les 61^k,05 de tourteau en contiennent	6^k,83	

Le rapport entre la quantité d'huile obtenue par pression et la quantité totale existant dans la graine est égale à 847/1000.

IV. *Graine de lin de Vendée, récolte de* 1858.

L'hectolitre de cette graine pèse 68 kilogrammes ; M. Boca-Gellé a retiré par la pression :

	Par hectol.	Pour 100 kilog.
Huile	20,50	30,15
Tourteau	47,00	69,12
Perte	0,50	0,73
	68,00	100,00

Analyse de la graine et du tourteau de lin de Vendée pour 100 parties :

	Graine.	Tourteau.
Huile	37,95	11,30
Substances minérales	3,90	5,96
Humidité	7,84	12,32
Substances ligneuses et autres	50,31	70,42
	100,00	100,00

Le poids de l'huile trouvée dans 100 kilogrammes de graine de lin de Vendée, est de 37^k,95

On a obtenu par la pression 30^k,15
Les 69^k,12 de tourteau en contiennent 7^k,81 } = 37^k,96

Le rapport entre la quantité d'huile extraite par pression et la quantité totale existant dans la graine est de 794/1000.

V. *Graine d'arachide décortiquée.*

Cette graine est piquée par les insectes; l'hectolitre pèse 62 kilogrammes. La graine a donné par la pression :

	Par hectol.	Pour 100 kilog.
Huile	23	37,10
Tourteau	38	61,30
Perte	1	1,60
	62	100,00

Analyse de la graine et du tourteau d'arachide pour 100 parties :

	Graine.	Tourteau.
Huile	44,10	10,60
Substances minérales	2,30	6,36
Humidité	6,94	10,50
Matières ligneuses	46,66	72,54
	100,00	100,00

Le poids de l'huile contenue dans 100 kilogrammes d'arachides décortiquées est de 44^k,10

On en a retiré par la pression 37^k,10
Les 61^k,30 de tourteau en contiennent 6^k,49 } = 43^k,59

Le rapport entre la quantité d'huile extraite par la pression et la quantité totale existant dans la graine se rapproche beaucoup de celui

que nous avons trouvé pour les graines de colza et d'œillette : il est égal à 841/1000.

On a souvent besoin de connaître approximativement la quantité d'huile qu'on peut extraire par la pression d'une graine oléagineuse dont on a déjà fait l'analyse au moyen d'un dissolvant ; ce problème, très-simple, intéresse à la fois l'agriculture, le commerce, l'industrie et l'administration.

Dans les huileries qui fonctionnent régulièrement, les tourteaux retiennent en moyenne environ 10 p. $^0/_0$ de leur poids d'huile ; nous adoptons ce chiffre comme suffisamment exact dans la pratique.

Représentons par H le poids d'huile contenu dans 100 parties de graine, on aura par suite

$$100 - H = R.$$

Le poids T du tourteau sera égal à ce poids R augmenté d'une quantité d'huile égale à $\frac{R}{9}$, on aura donc :

$$T = \frac{R}{9} + R = \frac{10\,R}{9}.$$

La quantité d'huile h que l'on obtiendra par la pression de 100 parties de graines sera

$$h = H - \frac{R}{9}.$$

En appliquant ces formules aux exemples qui précèdent, c'est-à-dire aux graines de colza, de caméline, d'œillette, de lin et d'arachide, on arrive aux résultats consignés dans le tableau suivant :

	H.	R.	HUILE fournie par la pression.		HUILE retenue dans le tourteau.	
			Calcul.	Expér.	Calcul.	Expér.
Colza de Vendée....	44.20	55.80	38.00	37.69	6.20	6.19
Caméline..........	31.64	68.36	24.05	27.27	7.59	5.26
Œillette...........	44.00	56.00	37.77	37.29	6.23	6.83
Lin...............	37.95	62.05	31.06	30.15	6.89	7.81
Arachide..........	44.10	55.90	37.89	37.10	6.21	6.49

La faible quantité d'huile trouvée dans le tourteau de caméline est inférieure à celle que la règle indique, mais nous avons déjà signalé la cause de cette anomalie, due à la forte pression que l'on a fait subir

à la graine pour en retirer une quantité d'huile à peu près égale à celle que fournissent les graines de bonne qualité.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

De la solubilité des sels, par **M. ALLUARD** (1).

L'auteur fait usage d'une étuve où l'on produit à volonté toute température constante entre 30 et 300°, au moyen d'un liquide maintenu en ébullition par une lampe à gaz et qu'un réfrigérant ramène condensée au point de départ.

Le couvercle de l'étuve porte quatre tubes en fer ayant 27 centimètres de profondeur et 24 millimètres de largeur; ils sont ouverts en haut; on y verse de l'huile, et comme ils sont plongés sur toute leur longueur dans la vapeur, ils constituent autant de bains d'huile dont la température, un peu inférieure à celle de la vapeur qui échauffe l'étuve, ne change pas du tout. L'auteur donne la description d'une opération pour faire comprendre la précision du procédé. Il donne ensuite les courbes de solubilité qu'il a déjà obtenues; les résultats suivants représentent les poids en grammes des corps dissous dans 100 grammes d'eau :

Température.	Chromate neutre de potasse.	Sulfate neutre d'ammoniaque.	Chlorhydrate d'ammoniaque.
0°	58gr,90	71gr,00	28gr,40
10	60 92	73 65	32 84
20	62 94	76 30	37 28
30	64 86	78 95	41 42
40	66 98	81 60	46 16
50	69 00	84 25	50 60
60	71 02	86 90	55 04
70	73 04	89 55	59 48
80	75 06	92 20	63 92
90	77 08	94 85	68 36
100	79 10	97 50	72 80
110	»	»	77 24

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 500 (1864).

On remarquera que le chromate de potasse et le sulfate d'ammoniaque sont isomorphes avec le sulfate de potasse dont Gay-Lussac a déterminé la solubilité, que pour ces trois sels la solubilité croît proportionnellement avec la température, et que les droites qui représentent ces solubilités ne s'éloignent pas beaucoup du parallélisme.

Température.	Bichromate de potasse.	Bioxalate de potasse.	Bitartrate de potasse.	Acide oxalique cristallisé.	Acide oxalique desséché.
0°	4gr,6	2gr,2	0gr,32	5gr,2	3gr,6
10	7 4	3 1	0 40	8 0	5 3
20	12 4	5 2	0 57	13 9	10 2
30	18 4	7 5	0 90	23 0	15 9
40	25 9	10 5	1 31	35 0	22 8
50	35 0	14 8	1 81	51 2	32 1
60	45 0	20 5	2 40	75 0	44 5
70	56 7	27 1	3 20	117 7	63 5
80	68 6	34 7	4 50	204 7	97 8
90	81 1	42 9	5 70	345 0	120 0
100	94 1	51 5	6 90	L'acide fond dans l'eau de cristallisation.	

On sait combien il est difficile de déterminer avec précision la température d'une dissolution saline saturée. Les résultats suivants ont été obtenus en plongeant dans les couches supérieures des dissolutions salines en pleine ébullition avec excès de sel, un thermomètre à déversement dont le point 100° était près du réservoir, de telle sorte que par une légère inclinaison toute la colonne de mercure était dans la liqueur bouillante.

La solution saturée de	bitartrate de potasse	bout à	99°,6
—	bioxalate —	—	102°,9
—	bichromate —	—	103°,4
—	chromate neutre	—	104°,2
—	sulfate d'ammoniaque	—	107°,5
—	chlorhydrate —	—	115°,8

Toutes ces expériences ont été faites sous la pression de 718 millimètres.

Sur la diffusion moléculaire des dissolutions gazeuses, par M. Stanislas MEUNIER (1).

Chaque solution gazeuse a une vitesse particulière de diffusion.

La pesanteur agit sur la diffusion, soit pour l'accélérer, soit pour la ralentir selon le gaz employé.

Si l'on opère dans un tube, la diffusion se fait d'autant plus vite que le tube est plus grand.

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 464 (1864).

Le phénomène est accéléré par une élévation de température. Il l'est également par une diminution de pression.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau mode de production de l'acide hyposulfurique, par MM. RATHKE et ZSCHIESCHE (1).

On ne connaît jusqu'à présent que deux modes de production de cet acide : par l'action de l'acide sulfureux sur le peroxyde de manganèse et par la décomposition du sulfite ferrique.

Le sélénium se dissout dans une solution bouillante de sulfite alcalin ou de sulfite de magnésie, et en est de nouveau précipité par l'acide chlorhydrique, pourvu que l'on ait soin d'ajouter cet acide peu après que la dissolution s'est faite. Les sulfites alcalins dissolvent ainsi environ 4 équivalents de sélénium, et le sulfite de magnésie 3 équivalents. Si l'on évapore rapidement une solution concentrée de sélénium dans un sulfite alcalin, il se sépare une masse de cristaux, en partie prismatiques, en partie lamelleux, colorés en rouge par du sélénium libre. Ces cristaux sont formés d'hyposulfate alcalin, mélangé de sulfite. Les eaux-mères de ces cristaux fournissent encore de l'hyposulfate, puis du sulfate et de l'hyposulfite.

Le mode de production de l'acide hyposulfurique, dans ces circonstances, n'est pas encore déterminé ; peut-être a-t-il lieu suivan l'équation :

$$2(NaO,SO^2) + Se = NaSe + NaO,S^2O^5.$$

Sur le fluorure de thallium, par M. Fréd. KUHLMANN (2).

L'acide fluorhydrique gazeux, en agissant sur le carbonate de thallium, le convertit en fluorure volatil qui se présente sous la forme d'une masse cristalline, d'un bleu satiné très-éclatant, *noircissant à la lumière* comme le chlorure d'argent; l'analyse a donné pour sa composition :

$$TlFl.$$

L'acide fluorhydrique liquide attaque difficilement le thallium; en

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 141. 1864. N° 10.

(2) *Comptes rendus* (note incidente), t. LVIII, p. 1037.

cela, ce métal se rapproche du plomb. Son action sur le carbonate de thallium est des plus énergiques, et l'on obtient, par ce moyen, un fluorure hydraté cristallisé. Ses cristaux sont blancs, ayant sur certaines faces un éclat adamantin; ils ne noircissent pas à la lumière, et, d'après l'examen optique que M. des Cloizeaux a fait, ils paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal oblique. La dissolution du fluorure de thallium conserve, même après plusieurs cristallisations de ce fluorure, une réaction acide.

Le sel cristallisé présente peu de stabilité; il se décompose lentement à l'air et donne lieu à un dégagement d'acide fluorhydrique qui attaque le verre. La solubilité du fluorure de thallium établit une nouvelle analogie entre ce métal et les métaux alcalins; mais cette analogie devient bien plus grande encore et peut présenter un haut intérêt scientifique par l'observation qui a été faite de l'existence d'un fluorure double de thallium et de silicium dont la composition est représentée par

$$TlSiFl^3 + 2HO,$$

et qui, traité par l'acide sulfurique concentré, donne du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique. Ce fluorure double a été obtenu par l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le carbonate de thallium. Le fluorure de thallium et de silicium est, ainsi que le fluorure simple, très-soluble dans l'eau; cette dissolution a une réaction acide, et elle dépose lentement un peu de silice. D'ailleurs ce composé n'attaque le verre qu'à la longue et il distille sans décomposition.

Sur le thallium, par M. C. WERTHER (1).

Equivalent du thallium. L'auteur a contrôlé l'équivalent du thallium en faisant l'analyse de l'iodure par la décomposition de ce sel, à l'aide d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent; l'iodure de thallium se transforme ainsi totalement en iodure d'argent. Néanmoins, quelque prolongés que soient les lavages de l'iodure d'argent obtenu, il montre toujours dans le spectroscope la raie verte du thallium. La moyenne des nombres trouvés ainsi pour l'équivalent du thallium est 203,5. En opérant la décomposition de l'iodure de thallium par le zinc, en présence de la potasse, l'auteur a obtenu en moyenne le nombre 204,4.

La solubilité de l'iodure de thallium est, d'après l'auteur, la suivante :

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 128. N° 10, et t. XCII, p. 351. N° 14 (1864).

1 part. d'iod. de thallium	se dissout dans	20,000	parties d'eau à	13°,5
—	—	10,000	—	23°,4
—	—	5,400	—	45°.

Cette solubilité est encore moins grande dans l'alcool à 85 centièmes, car il en faut 56,330 parties à + 13°,5 pour dissoudre 1 partie d'iodure.

Hyposulfite double de soude et de thallium,

$$3(NaO,S^2O^2) + 2(TlO,S^2O^2) + 10HO.$$

Ce sel s'obtient en traitant le protochlorure de thallium par une solution bouillante d'hyposulfite de soude ; par le refroidissement, il se dépose des aiguilles feutrées. La chaleur transforme ce sel en sulfure de sodium, sulfate de soude et sulfure de thallium fondu.

Fluosilicate de thallium, $TlFl + SiFl^2$. On obtient ce sel en dissolvant le carbonate de thallium dans une solution d'acide fluosilicique ; il forme des tables hexagonales qui ne sont autre chose que des octaèdres réguliers déformés. Il est très-soluble dans l'eau ; l'ammoniaque ajoutée à cette solution en sépare une masse floconneuse qui prend peu à peu un aspect cristallin.

Sulfates doubles de thallium. L'existence de l'alun thallique a conduit l'auteur à préparer les sulfates doubles de la série magnésienne (1).

Ceux de ces sels qui s'obtiennent le plus facilement sont ceux de zinc et de nickel.

Sulfate double de thallium et de nickel, $NiO,SO^3 + TlO,SO^3 + 6HO$. Ce sel forme des cristaux verts opaques présentant des faces très-brillantes ; ils perdent leur eau à 120°, mais sont inaltérables à l'air ; ils fondent vers 300°. La forme cristalline de ce sel est celle d'un prisme rhomboïdal oblique de 109°,6′ ; la base fait avec les faces du prisme un angle de 76°,30′. Les cristaux portent les modifications e^1, $b\,^1/_2$, $d\,^1/_2$, $a\,^1/_2$; e^1 sur $e^1 = 128°,5′$.

Sulfate double de zinc et de thallium, $ZnO,SO^3 + TlO,SO^3 + 6HO$, ressemble, sauf la couleur, au sel précédent, avec lequel il est isomorphe. L'angle du prisme est de 109°,12′. Faces M sur P = 76°,44, e^1 sur e^1 = 129°,8′.

Sulfate double de thallium et de protoxyde de fer $FeO,SO^3 + TlO,SO^3 + 6HO$. Ce sel forme des cristaux brillants d'un vert clair. Il ne fond pas, mais

(1) Je ferai remarquer que j'ai déjà obtenu des sels doubles au commencement de l'année dernière et que j'ai communiqué ce fait à la Société chimique de Paris le 11 mars 1864, ainsi qu'en fait foi le procès-verbal de cette séance. E. W.

s'agglutine et se décompose. L'angle du prisme est de 109°,24', P sur M = 77°,7', e^1 sur e^1 = 128°,57'.

Sulfate double de thallium et de magnésie, $MgO,SO^3 + TlO,SO^3 + 6HO$. Faces M sur M = 109°,6', P sur M = 76°,42', e^1 sur e^1 = 128°,34'.

Outre ces sulfates doubles, l'auteur a obtenu le *séléniate double de zinc et de thallium*, $ZnO,SeO^3 + TlO,SeO^3 + 6HO$, dans lequel l'isomorphisme du thallium avec le potassium se poursuit. Ce sel ressemble au sulfate correspondant; il est peu soluble dans l'eau. Ses cristaux appartiennent au système rhomboïdal oblique. Faces M sur M = 71°,12', P sur M = 102°,50', e^1 sur P = 154°,9'.

Hyposulfite de thallium, TlO,S^2O^2. Ce sel cristallise sans eau, comme le sel de potasse; il est soluble dans l'eau et se dépose de sa solution, par une évaporation rapide, en cristaux tabulaires. Ils paraissent isomorphes avec l'hyposulfite de potasse, mais sont hémimorphes et hémiédriques. Ce sel ne semble pas former de sels doubles.

Carbonate de thallium. L'auteur a cherché à obtenir le bicarbonate de thallium, mais en vain. Du reste, ses recherches sur le carbonate neutre concordent bien avec les résultats obtenus par M. Lamy.

Le carbonate de thallium, comme l'oxyde lui-même, brunit le curcuma, mais le décolore peu après; l'auteur attribue cette décoloration à la production de TlO^3, accompagnée de la production d'ozone, qui détruit alors la matière colorante du curcuma.

Nitrière de Tacunga (États de l'Équateur), par M. BOUSSINGAULT (1).

Un air sec, de longues périodes de jours sans pluie sont des conditions indispensables à la formation et surtout à la conservation du salpêtre; aussi s'offrent-elles toujours là où il existe des nitrières, mais il est une condition indépendante du climat et purement géologique qui contribue singulièrement à la révélation des terrains nitrifiés : c'est la présence de détritus de roches cristallines ayant le feldspath pour élément. C'est par l'apport de la potasse contenue dans ce minéral qu'est constitué l'azotate de cette base alcaline. Toutes les nitrières naturelles connues sont pourvues de l'élément feldspathique; il en est encore ainsi pour la nitrière de Tacunga, dont le sol est un débris des trachytes et des tufs ponceux qui dominent parmi les roches volcaniques de l'Equateur. Tacunga, situé par 0°,59' de latitude sud, 80°,10' de

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 218 (1864).

longitude à l'ouest de Paris, possède une température moyenne de 15°,5.

La terre est un sable assez fin, coloré par une matière humique. Quelques jours après la fin des pluies, le sol se couvre d'efflorescences salines; on les lessive pour en extraire le salpêtre. Après la récolte, il en apparaît d'autres, si l'état de l'atmosphère continue à favoriser leur production et leur ascension. Lorsque la couche superficielle effleurie est enlevée, il doit nécessairement rester, jusqu'à une certaine profondeur, des azotates tout formés ou en voie de formation. M. Boussingault a examiné des échantillons de ces sols pris jusqu'à 1 décimètre de profondeur, alors qu'il n'y avait plus d'efflorescences salines à la surface. Ils ont présenté les mêmes éléments :

Des grains arrondis de quartz transparent;

Des grains de pierre ponce intacte ou altérée, ayant l'apparence et la consistance du kaolin;

Quelques lamelles de mica;

Quelques débris végétaux, fibreux, dont une partie ressemblait à la tourbe;

Des masses arrondies de trachytes;

Un peu d'argile jaunâtre.

Voici la composition des matières desséchées au soleil :

Azote engagé dans les substances organiques	0,243
Acide azotique	0,975
Ammoniaque	0,010
Acide phosphorique	0,460
Chlore	0,395
Acide carbonique	traces
Acide sulfurique	0,023
Potasse et soude	1,030
Chaux	1,256
Magnésie	0,875
Oxyde de fer	2,450
Sable, débris de ponce	83,195
Eau	3,150
Matières organiques. Perte	6,181
	100,000

1 décimètre cube de cette terre pèse 1,200 grammes. Il contient 0gr,12 d'ammoniaque à l'état de sels fixes, 11gr,70 d'acide azotique représentant 21gr,71 d'azotate de potasse, 2gr,92 d'azote entrant dans des matières organiques et formant une sorte de réserve pouvant donner lieu soit à une production d'acide azotique, soit à une production d'ammoniaque.

Si l'on suppose que cette terre conserve cette composition seulement dans une épaisseur de 1 décimètre, on en tire cette conséquence que 1 hectare de cette terre renferme en azotates de différentes bases l'équivalent de 21,910 kilogrammes d'azotate de potasse.

L'analyse fait ressortir une curieuse analogie entre la constitution de cette terre et celle des meilleurs terrains cultivés, et même celle du terreau et des engrais les plus efficaces. Dans 1 kilogramme de matière sèche on a trouvé :

	Terre de la nitrière.	Terre des maraîchers.	Terre du potager du Liebfrauenberg.
	Gr.	Gr.	Gr.
Azote uni à des matières organiques	2,43	10,50	2,59
Azotates exprimés en azotate de potasse	18,26	1,07	0,95
Ammoniaque	0,10	0,12	0,02
Acide phosphorique	4,60	12,80	3,12

L'apparition spontanée du salpêtre est due à un ensemble de circonstances parmi lesquelles figure en première ligne la fertilité du sol. Il y a, en effet, une connexion réelle entre la fertilité et la nitrification.

En conséquence, l'origine de l'acide azotique dans les nitrières naturelles réside dans la combustion lente des matières organiques azotées analogues à l'humus, aux acides bruns des terres fertiles, origine bien différente de celle de l'acide azotique engendré par le feu électrique dans l'atmosphère, qui est une immense nitrière, et par l'action encore si mystérieuse de l'ozone déterminant la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène.

Nitrification en Algérie, par **M. E. MILLON** (1).

Dans ses communications antérieures, l'auteur a reconnu que la formation naturelle du nitre se trouvait sous la dépendance du terreau, qu'il était facile de remplacer par un principe pur, tel que l'acide humique extrait du charbon de bois ou du sucre. Il s'opère une combustion simultanée du principe humique et de l'ammoniaque, quel que soit d'ailleurs le mécanisme par lequel cette combustion s'opère. N'est-ce pas là un phénomène qui doit se réaliser très-fréquemment sur le sol, autour de nos habitations? N'est-il pas possible d'utiliser un fait de ce genre partout où les résidus de matières végétales et animales encombrent nos villes et y répandent l'insalubrité? Telles sont les questions que M. Millon s'est proposé d'examiner.

La matière organique ne devient active pour la nitrification qu'après

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 232 (1864).

avoir subi la transformation humique ; jusque-là cette substance contrarie la marche des combustions azotiques. Ainsi, l'addition de l'urine ne détermine nullement, dans un mélange terreux convenable, l'apparition du salpêtre, et celui-ci se montre au bout de trois jours, à la suite d'une addition d'humate d'ammoniaque. En conséquence, les détritus organiques ne produisent d'effet utile qu'à partir du moment où ils sont convertis en terreau ; c'est alors qu'ils sont à l'état de combustible propre à s'oxyder spontanément et à brûler l'ammoniaque en la nitrifiant.

L'auteur a vérifié les principes précédents par des expériences nombreuses exécutées sur une assez grande échelle, car il opérait sur des mélanges nitrifiables placés dans des bassins rectangulaires longs d'un demi-mètre, larges de 35 centimètres et hauts de 22 centimètres. Le nitre s'accumule dans les couches supérieures. En effet, il a obtenu en nitre, pour 100 de la masse, dans un bassin :

Tiers supérieur	0,190
Tiers moyen	0,057
Tiers inférieur	0,024

Dans un autre basssin :

Tiers supérieur	0,440
Tiers moyen.	0,141
Tiers inférieur	0,009

La terre prise à la couche superficielle renferme quelquefois jusqu'à 3,30 et 4,50 pour 100 de nitre. Il a obtenu à la surface des efflorescences dont voici l'analyse :

Nitre	83,00
Sulfate de chaux	3,87
Carbonate de chaux	1,68
Carbonate de potasse	5,61
Chlorure de sodium	2,61
Acide phosphorique	traces
	96,77
Alumine, magnésie, silice, eau, perte	3,23
	100,00

L'auteur a pris pour point de départ de ses mélanges nitrifiables une terre arable à laquelle il ajoutait des cendres et du terreau dans les proportions suivantes :

Terre arable	20
Cendres	4
Terreau	3

Il termine en faisant remarquer combien les conditions de nitrification précédentes sont répandues. En effet, ce ne sont pas seulement les grandes cités comme Paris qui ont de la peine à évacuer leurs immondices : en Algérie et dans les pays peu avancés en agriculture, les fumiers et les détritus organiques s'accumulent inutilement et non sans danger autour des habitations. M. Chabrier exploite aux environs de l'oasis de Biskra des terres à nitre qui n'ont pas d'autre origine, et l'on en trouve partout où des stations arabes ont existé et ont disparu. Le climat algérien se prête d'une manière exceptionnelle à cette transformation, et la nitrification résoudrait la question de salubrité si menaçante dans les étés brûlants de l'Afrique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Formation du spath calcaire, du sel gemme, des glaciers, etc., par M. Fréd. KUHLMANN (1).

L'auteur expose que la formation du spath calcaire, du sel gemme, des glaciers est due à ce que des petits cristaux se juxtaposent et se soudent. Il ne croit pas qu'il y ait une autre manière d'énoncer ce fait.

L'auteur ajoute : l'orsqu'on voit des cristaux microscopiques *imbibés d'eau* se transformer en gros cristaux d'une grande dureté, il devient bien nécessaire d'attribuer aux molécules solides elles-mêmes une certaine tendance à se rapprocher par les points convenables pour former des cristaux volumineux.

Étant donnés deux gros cristaux posés l'un près de l'autre, il arrivera, avec le temps, le fait est connu du vulgaire, que ces deux cristaux viendront à ne former qu'une seule masse ; ni l'un ni l'autre cristal n'aura bougé, mais le dissolvant aura opéré des répartitions différentes de la matière sous l'influence d'actions électriques.

De la reproduction du sphène et de la pérowskite, par M. P. HAUTEFEUILLE (2).

Sphène. — Trois parties de silice et quatre parties d'acide titanique sont placées dans un grand creuset de platine qu'on bouche avec son

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 1036.
(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 698 (1864).

couvercle après avoir achevé de le remplir avec du chlorure de calcium fondu. Le creuset de platine, préservé du contact du combustible par un creuset de terre, est porté rapidement et pendant une heure à une température élevée. L'excès de chlorure et une petite quantité de silicate de chaux se dissolvent dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique qui n'a pas d'action sur le sphène produit. Le sphène est formé par la réaction du chlorure de titane sur un silicate de chaux. Un mélange formé de rutile grossièrement pilé, de silice et de chlorure de calcium, se rapproche beaucoup plus que le précédent des associations fortuites de la nature, et donne une belle cristallisation lorsqu'on le chauffe pendant une journée. Les fragments de rutile se recouvrent de cristaux de sphène; dans cette expérience, il est visible que l'accroissement des cristaux est dû à la réaction d'un silicate de chaux sur le chlorure titanique que produit lentement et continuellement le chlorure de calcium en attaquant le rutile.

La densité du sphène artificiel est 3,45. Les cristaux qu'on obtient le plus facilement sont des prismes klinorhombiques de 113°,30. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule :

$$SiO^2,TiO^2,CaO.$$

La greenovite a été reproduite en chauffant le mélange d'acide titanique et de silice avec du chlorure de calcium et du protochlorure de manganèse. Sa teinte est d'un rose très-faible; l'oxyde de manganèse y remplace la chaux.

Perowskite. — Au rouge, la vapeur d'eau détruit rapidement le sphène baigné par du chlorure de calcium. On fait, dans une capsule de platine, un mélange d'acide titanique, de silice et de chlorure de calcium, puis on le soumet au rouge vif à l'action d'un courant d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 50°, ou d'un courant d'air chargé de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique, par son passage dans un tube de Liebig, contenant de l'acide chlorhydrique bouillant à 110°.

Des traitements successifs par l'acide chlorhydrique faible et la potasse liquide, séparent de la gangue des cristaux exempts de silice auxquels l'analyse assigne la composition de la perowskite. Le titanate de chaux, préparé aux dépens du sphène, est toujours en cristaux, d'un jaune d'ambre et d'un éclat gras assez vif. La forme cristalline est très-voisine du cube, mais cette forme n'est qu'apparente, car la lumière polarisée parallèle est dépolarisée par son passage dans ces cristaux quelle que soit l'orientation des sections principales des cristaux et de l'analyseur. La densité de cette perowskite est 4. Sa compo-

sition correspond à la formule CaO,TiO^2. Toutes ses propriétés sont celles de la perowskite naturelle.

Études sur les titanates et sur quelques silicates, par M. P. Hautefeuille (1).

L'auteur établit dans cette note que l'acide titanique en se combinant aux bases des pyroxènes forme des titanates monobasiques RO,TiO^2 et, en se combinant aux bases des peridots, des titanates bibasiques $2\,RO,TiO^2$. Il a obtenu ces résultats en faisant réagir sur l'acide titanique les chlorures de magnésium, de manganèse ou les fluorures de manganèse et de fer. La réaction exige une très-haute température, mais elle est rapide.

I. *Titanates monobasiques.* — 1° *Titanate de chaux.* Il faut pour le produire employer, soit le procédé d'Ebelmen, soit celui que l'auteur a fait connaître dans le travail précédent.

2° *Titanate de magnésie.* — On l'obtient en portant au rouge vif pendant un quart d'heure un mélange d'acide titanique, de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium contenu dans un creuset de platine fermé. L'eau et les acides étendus enlèvent facilement le chlorure qui baigne le titanate produit, sable cristallisé assez dense qu'on achève de purifier en mettant tout ce qui reste en suspension dans l'eau. Ce sable est formé de tables hexagonales ou rhomboïdales d'une grande transparence et d'une grande régularité, appartenant très-probablement au système rhombique.

La densité de ce sel est 3,9 ; sa formule est MgO,TiO^2.

II. *Titanates bibasiques :* 1° *Titanate bibasique de magnésie.* — On le prépare en chauffant pendant quelques heures un mélange d'acide titanique, de magnésie et de chlorure de magnésium. Il se présente en beaux octaèdres sans action sur la lumière polarisée, plus durs que le verre. Leur densité est de 3,52. Leur composition est représentée par la formule $2MgO,TiO^2$.

2° *Titanate bibasique de protoxyde de fer.* — Un mélange formé d'acide titanique, de protofluorure de fer et de chlorure de sodium, chauffé pendant quelques heures dans un creuset de platine, donne de beaux cristaux rouges appartenant au système rhombique dont la formule est $2FeO,TiO^2$.

Ce titanate n'est pas magnétique.

Titanate bibasique d'oxyde de manganèse. — On l'obtient en cristaux

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 732 (1864).

assez nets en chauffant l'acide titanique et le fluorure de manganèse, mais ces cristaux sont mélangés à des lames très-fragiles de titanate monobasique.

III. *Silicates.* — Le chlorure de magnésium ne se volatilisant qu'à une haute température, peut rester pendant des journées en contact avec de la silice amorphe qu'il attaque très-lentement quoique complétement. Lorsqu'on chauffe le mélange dans un creuset de platine fermé, placé dans un creuset de terre luté, la petite quantité de vapeur d'eau qui pénètre par endosmose dans le creuset de terre paraît être la cause unique de l'oxydation de ce chlorure que la silice ne décompose pas avec la même facilité que l'acide titanique. En variant les conditions des expériences, on peut obtenir les deux silicates correspondant au titanate monobasique et au titanate bibasique de magnésie.

La silice chauffée pendant trois jours avec du chlorure de magnésium, à une température voisine de la volatilisation du chlorure, donne des cristaux prismatiques incolores qui appartiennent au système rhombique. Leur densité est 3,11; leur formule est MgO,SiO^2.

Toutes les propriétés de ce corps sont celles de l'enstatite ou pyxoxène magnésien.

La silice chauffée avec de la magnésie et du chlorure de magnésium donne des cristaux prismatiques d'enstatite mélangés à des cristaux de péridot, car la poussière obtenue par la porphyrisation du mélange, qui s'attaque en partie par l'acide azotique avec production de silice gélatineuse, renferme près de deux équivalents de magnésie pour un équivalent de silice.

La silice chauffée avec les chlorures de calcium ou de manganèse donne des produits mal cristallisés qu'on ne peut pas séparer de la gangue.

Sur le phosphate ferroso-manganeux de Schlaggenwald, par M. de KOBELL (1).

Le phosphate ferroso-manganeux de Schlaggenwald présente deux plans de clivages placés à angle droit; il est d'un beau rouge et d'un éclat gris; sa densité est égale à 3,77. Il fond facilement au chalumeau en un globule magnétique, et lorsqu'on l'humecte d'acide sulfurique, il communique à la flamme une coloration verdâtre, caractère général des phosphates. Chauffé dans la flamme d'oxydation,

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 390. 1864. N° 15.

il prend l'éclat métallique, devient gris d'acier et présente, par places, des taches bleues ou rougeâtres; la même chose a lieu pour la triplite de Limoges et pour la zwieselite de Bodenmais. Avec le borax, il donne une perle rouge.

Il ne contient pas d'acide sulfurique, ni de lithine, et des traces seulement de chlore. La composition de ce minéral est la suivante :

Acide phosphorique	33,85
Oxyde ferreux	26,98
Oxyde manganeux	30,00
Chaux	2,20
Magnésie	3,05
Fluor	8,10
Potasse	traces
	104,18

Cette analyse conduit à la formule générale

$$RFl + (RO)^3,PhO^5,$$

qui dans le cas actuel est :

$$\left.\begin{matrix} {}^3/_6\,Fe \\ {}^2/_6\,Mg \\ {}^1/_6\,Ca \end{matrix}\right\} Fl + \begin{matrix} {}^1/_3\,(MnO)^3 \\ {}^1/_3\,(FeO)^3 \end{matrix}\Big\} PhO^5.$$

La *triplite* de Limoges a, d'après M. de Kobell, la formule :

$$3\left\{\left.\begin{matrix} {}^4/_5\,Fe \\ {}^1/_5\,Ca \end{matrix}\right\} Fl\right\} + 4\left\{\begin{matrix} {}^2/_3\,(MnO)^3 \\ {}^1/_3\,(FeO)^3 \end{matrix}\right\} PhO^5.$$

Enfin, l'auteur assigne à la *zwieselite* la formule :

$$3\left\{\begin{matrix} {}^2/_3\,Fe \\ {}^1/_3\,Mn \end{matrix}\right\} Fl + 4\left\{\begin{matrix} {}^5/_8\,(FeO)^3 \\ {}^3/_8\,(MnO)^3 \end{matrix}\right\} PhO^5.$$

La formule générale de ces deux espèces est :

$$3(RFl) + 4(RO)^3,PhO^5,$$

peut-être même appartiennent-elles au même type que le phosphate de Schlaggenwald

$$RFl + PhO^5,3RO.$$

Sur la présence du sulfate de nickel à Riechelsdorf,
par M. R. FULDA (1).

On a trouvé récemment à Riechelsdorf, en Hesse, du sulfate de nickel naturel en masses fibreuses ou bacillaires, quelquefois en écailles indistinctes, d'un beau vert émeraude, efflorescentes, d'une densité de 2,004.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 213. [Nouv. sér., t. LV.] Août 1864.

Il se dissout dans l'eau en laissant un léger résidu blanc, mélangé de nickel arsenical, et donne à l'analyse les résultats suivants :

Protoxyde de nickel	26,59
Acide sulfurique	28,42
Eau	44,83
Acide arsénique	0,24
	100,08

Ce qui s'accorde avec la formule $NiO,SO^3 + 7HO$.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Réactif de l'eau oxygénée, par M. SCHŒNBEIN (1).

On sait qu'en présence de l'eau oxygénée, dans un milieu alcalin, l'oxyde de plomb se suroxyde ; on sait aussi que le bioxyde de plomb, au contact d'un acide, se décompose en présence de l'iodure de potassium,et que l'iode mis en liberté, est apte à colorer l'amidon ; partant de ces faits, M. Schönbein propose pour indiquer la présence de l'eau oxygénée d'ajouter au liquide à expérimenter un peu de potasse, puis un peu d'un sel de plomb, celui-ci n'étant pas en excès, enfin de l'iodure de potassium additionné d'amidon.

Si dans ce mélange on obtient une coloration bleue, par l'addition d'un peu d'acide, on conclut à la présence du suroxyde de plomb et conséquemment à celle de l'eau oxygénée qui lui a donné naissance.

M. Schönbein ayant agité à l'air libre pendant quelques secondes 100 grammes d'eau distillée avec 200 grammes de copeaux de zinc, a pu constater dans le liquide la formation de l'eau oxygénée.

Il semble bien que lors de l'oxydation d'un métal, il se produit, tout d'abord, le degré d'oxydation le plus élevé, mais ce suroxyde se décompose, à mesure qu'il se prodnit, sous l'influence de l'eau agissant comme acide et formant un hydrate. L'oxygène mis en liberté donne naissance à de l'eau oxygénée.

Deux résultats contraires peuvent être ainsi obtenus selon la quantité d'eau en présence ; s'il y a beaucoup d'eau, l'hydrate et l'eau oxygénée subsistent ; si la dissolution est concentrée, l'oxyde réagit sur l'eau oxygénée et se suroxyde, ou tend à se suroxyder ; la décomposition de l'eau oxygénée, sous l'influence des oxydes, est le résultat de cet antagonisme.

(1) *Journal de Pharmacie*, t. I, 4ᵉ série, p. 75.

Mode d'emploi de l'acide fluorhydrique pour la recherche et le dosage de la silice, par M. Fréd. KUHLMANN (1).

L'auteur propose de traiter les silicates à la température du rouge sombre, par un courant d'acide fluorhydrique. Il a fait construire un appareil en platine approprié à cette réaction. Cet appareil consiste en une cornue en platine, dont la panse seule peut être en plomb; on produit l'acide au moyen de l'acide sulfurique et de la cryolithe blanche ou du fluorure de calcium pur. Le col de cette cornue s'engage à frottement dur dans un tube de platine qui reçoit, dans des nacelles de même métal, la matière à analyser; ce tube au moyen d'une petite allonge également en platine, communique avec les appareils de condensation ou d'absorption des vapeurs; ceux-ci peuvent être en caoutchouc vulcanisé; une heure suffit pour le traitement de 10 grammes de matière, mais on n'en emploie guère que 2 grammes. Au moyen de cet appareil, M. Kuhlmann a observé les faits suivants:

L'améthyste ne renferme aucun oxyde métallique, mais seulement de la soude et de la potasse, que l'on y découvre au moyen du spectroscope; les émeraudes et le quartz jaune sont décolorés, le diamant enfumé, le diamant jaune et le rubis ne sont pas altérés dans leur couleur. Le saphir bleu a pris une teinte légèrement violacée.

Le disthène bleu laisse un résidu ferrugineux avec du fluorure de potassium et d'aluminium; la trémolite, le pyroxène, le quartz, le silex pyromaque, le jaspe, fournissent un résidu de potasse et de soude.

Enfin une cornaline rouge qui avait été décolorée et était devenue d'un blanc mat sous l'influence des gaz oxydants et des gaz désoxydants, dont en conséquence la couleur paraissait due à une matière organique, a été trouvée ferrugineuse, ce qui prouverait que si l'oxyde de fer entre dans la coloration de la cornaline, c'est en vertu d'un arrangement moléculaire particulier qui disparaît par la calcination sous l'influence des réducteurs ou des gaz oxydants.

Sur le dosage du fluor dans les phosphates de fer et de manganèse, par M. de KOBELL (2).

La méthode que propose l'auteur pour doser le fluor dans les combinaisons que l'acide sulfurique attaque facilement, consiste à recou-

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 548.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 385. 1864. N° 15.

vrir la capsule de platine dans laquelle se fait la décomposition avec un entonnoir reposant avec la capsule sur une cuvette en platine sur laquelle on le scelle avec du plâtre gâché ; le poids de l'entonnoir est connu, ainsi que la composition du verre dont il est formé ; on chauffe le tout jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide sulfurique ait été chassée, puis on enlève l'entonnoir, on le lave avec soin, on le sèche et on le pèse ; la perte de poids qu'il a éprouvée est due à une portion de la masse de verre qui a été attaquée ; comme on connaît la composition du verre de l'entonnoir, on conclut de cette perte de poids la quantité de silice qui a été attaquée et, par suite, la quantité d'acide fluorhydrique qui a été dégagée. Cette méthode a donné à l'auteur des résultats satisfaisants pour la triplite de Limoges, pour la zwieselite et autres phosphates analogues de Schlaggenwald. Pour le fluorure de calcium et pour la cryolithe, on trouve trop peu de fluor, parce que la décomposition de ces minéraux n'est complète que si l'on agite convenablement le mélange, ce qui est difficile avec l'appareil qui vient d'être décrit. Le même entonnoir peut servir un grand nombre de fois, il est même préférable lorsqu'il est déjà corrodé ; l'auteur lui a fait donner la forme d'une cloche, pour qu'il recouvre mieux la capsule.

Si la substance à analyser renferme de la silice, il faut en connaître la quantité et l'ajouter à celle du verre qui a été attaqué, pour avoir le poids du fluor.

L'auteur a encore expérimenté une autre méthode : On place la substance à analyser dans un creuset de platine un peu profond, on la recouvre de trois ou quatre fois son poids de silice ; on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on chauffe doucement pendant une demi-heure, puis on chauffe de plus en plus fort jusqu'à expulsion d'une grande partie de l'acide sulfurique. On traite alors la masse par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau et on laisse déposer ; en recueillant le dépôt, le calcinant et le pesant, la perte de poids que l'on constate ainsi sur la silice employée indique la quantité de fluor contenue dans la substance analysée (à 30 de silice correspond 38 de fluor).

L'auteur a analysé par ces deux méthodes la triplite de Limoges et y a trouvé 6, 8 à 7,5 p. $^0/_0$ de fluor. L'hétérosite de Limoges n'en contient que 0,902 p. $^0/_0$.

Quant à la recherche qualitative du fluor, dans les substances exemptes de silice, elle se fait très-aisément, avec de petites quantités de matière, en faisant usage d'un creuset de platine muni d'un couvercle percé d'un petit trou circulaire dans son milieu, au-dessus duquel on place un disque de verre.

CHIMIE ORGANIQUE.

Transformation de l'acide aconitique en acide carballylique, par M. WICHELHAUS (1).

A l'occasion de ses recherches sur les acides organiques, M. Kekulé a constaté que l'acide aconitique donne par l'action de l'hydrogène naissant un acide plus riche en hydrogène. M. Dessaignes a observé le même fait et a donné comme exprimant les résultats de ses analyses les formules :

$$C^6H^8O^6 \quad \text{ou} \quad C^6H^{10}O^6.$$

La première formule se confond avec celle d'un acide récemment obtenu par M. Maxwell Simpson en partant du cyanure d'allyle, et que M. Kekulé a nommé *carballylique.*

Ce dernier chimiste a émis l'opinion que l'acide carballylique était identique avec l'acide hydrogéné dérivant de l'acide aconitique.

Cette supposition a été confirmée par l'expérience.

L'acide formé par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution d'acide aconitique, et qui a été converti d'abord en sel de plomb, puis en sel d'argent, et séparé par l'hydrogène sulfuré, cristallise en prismes groupés. Son analyse répond à la formule :

$$C^6H^8O^6.$$

Il fond à 157°; son sel d'argent

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5O^3\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^3$$

est identique avec celui qui a été préparé par M. Maxwell Simpson.

Faits concernant l'histoire des matières colorantes dérivées du goudron de houille (phényltoluylamine), par M. A. W. HOFMANN (2).

La découverte de la diphénylamine parmi les produits de décomposition du bleu d'aniline (triphényl-rosaniline) a attiré l'attention de M. Hofmann sur le bleu de toluidine et ses dérivés.

Le bleu de toluidine se prépare très-facilement en chauffant en-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 61. [Nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 793 (1864).

semble pendant plusieurs heures à une température de 150° à 180°, un sel de rosaniline (de préférence l'acétate) avec le double de son poids de toluidine. Il se dégage de l'ammoniaque et l'on obtient une masse brune à reflets métalliques qui se dissout dans l'alcool avec une riche coloration d'un bleu d'indigo foncé. La matière colorante bleue est constituée essentiellement par l'acétate de tritoluyl-rosaniline.

On isole la base par l'action des alcalis. Elle a pour formule :

$$C^{41}H^{37}Az^{3} = C^{20}\left\{ \begin{matrix} H^{16} \\ (C^{7}H^{7})^{3} \end{matrix} \right\} Az^{3} \text{ (1)}.$$

L'hydrochlorate de tritoluyl-rosaniline cristallise dans l'alcool en petits cristaux bleus, insolubles dans l'eau, qui, séchés à 100°, ont pour formule :

$$C^{41}H^{38}Az^{3}Cl = C^{20} \begin{matrix} H^{16} \\ (C^{7}H^{7})^{3} \end{matrix} \right\} Az^{3},HCl.$$

En soumettant à la distillation sèche, soit le bleu de toluidine brut, soit l'un des sels de tritoluyl-rosaniline (par exemple l'acétate), il se dégage d'abord de l'eau et de l'acide acétique, plus tard des produits huileux accompagnés de vapeurs ammoniacales ; ces produits huileux deviennent de plus en plus épais et visqueux à mesure que la température s'élève et finissent par se solidifier en masses cristallines. Il ne reste dans la cornue que des traces de matières charbonneuses.

Le produit huileux renferme plusieurs bases; en redistillant on obtient d'abord de l'aniline et de la toluidine; à une température supérieure distille une base, qui se solidifie et qui est remarquable par la facilité avec laquelle elle cristallise.

En exprimant la masse cristalline, lavant avec un peu d'alcool froid et faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant, on obtient de beaux cristaux incolores de *phényltoluylamine*.

Sa composition est :

$$C^{13}H^{13}Az = \left. \begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ C^{7}H^{7} \\ H \end{matrix} \right\} Az.$$

Ce nouveau corps présente une grande analogie avec la diphénylamine. Comme cette dernière, il forme avec les acides des combinaisons très-instables ; arrosé avec de l'acide nitrique, il donne naissance à la même coloration bleu verdâtre. Il en diffère parce qu'il est moins soluble dans l'alcool, fond à 87° et bout à 334° 5 (corrigé), tandis que la diphénylamine fond à 45° et bout à 310° (corrigé).

(1) C = 12, — O = 16, — Az = 14, — H = 1.

L'hydrochlorate de phénylloluylamine cristallise en paillettes; séché au-dessus de la chaux vive, il est réprésenté par la formule

$$C^{13}H^{13}Az,HCl.$$

La présence simultanée des 2 radicaux phényle et toluyle dans la molécule de la phényltoluylamine rendait intéressant l'examen de ses réactions avec les agents déshydrogénants. En la faisant fondre avec du sublimé corrosif, on obtient une masse de couleur foncée, qui se dissout dans l'alcool avec une couleur d'un violet bleuâtre magnifique.

La matière ainsi produite présente en général les caractères des matières colorantes dérivées par substitution de la rosaniline; d'après son mode de formation et en raisonnant par analogie, on peut d'avance la considérer comme la toluyldiphényl-rosaniline.

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{16} \\ (C^6H^5)^2 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} Az^3,H^2O.$$

En chauffant la phényltoluylamine avec du chlorure de benzoyle, la réaction est énergique; on obtient un produit liquide qui, par des traitements convenables à l'eau, aux alcalis et à l'alcool, finit par se solidifier et cristallise dans l'alcool en cristaux bien définis, plus solubles que la combinaison diphénylée correspondante.

Les cristaux ont pour formule :

$$C^{20}H^{17}AzO = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^7H^7 \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az.$$

Ces cristaux se transforment en un produit nitré avec une facilité remarquable. Il suffit de les dissoudre dans l'acide azotique ordinaire et d'ajouter ensuite de l'eau, pour précipiter à l'état de paillettes cristallines, qui cristallisent dans l'alcool bouillant en petites aiguilles jaunes rougeâtres, la combinaison :

$$C^{20}H^{15}Az^3O^5 = \left.\begin{matrix} C^6H^4(AzO^2) \\ C^7H^6(AzO^2) \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az.$$

La combinaison diphénylée correspondante traitée d'une manière analogue, ne donne naissance qu'au produit de substitution mononitré.

Sous l'influence de l'acide azotique fumant froid, qui transforme la combinaison diphénylée en son dérivé dinitré, la phényltoluylamine benzoylée donne naissance à un produit de substitution nitré, paraissant renfermer 5 atomes de AzO^2.

La dinitrophénylotoluylbenzoylamide se dissout dans une solution alcoolique de soude caustique avec une coloration rouge carminée peu intense.

Par l'ébullition, la combinaison perd son atome de benzoyle; les cristaux qui se déposent et qui sont faciles à purifier par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant, ont pour formule :

$$C^{13}H^{11}Az^3O^4 = \left.\begin{array}{l} C^6H^4(AzO^2) \\ C^7H^6(AzO^2) \\ H \end{array}\right\} Az.$$

Sous l'influence de corps réducteurs la dinitrophénylotoluylbenzoylamide se transforme en belles aiguilles blanches d'une nouvelle base.

L'intérêt qui s'attache à l'étude de la diphénylamine et de la phényltoluylamine provient en partie, de ce qu'elle peut contribuer à éclaircir l'histoire des matières colorantes dérivées du goudron, surtout leur constitution et leur mode de formation. Celle-ci laisse encore beaucoup à désirer; il serait même presque inutile de revenir ici sur les questions de formation de ces matières avant de pouvoir apporter des faits nouveaux propres à les élucider, si M. H. Schiff n'avait publié précisément sur ce sujet quelques données (1) évidemment erronées et inadmissibles.

D'après M. Schiff, le rouge d'aniline prend naissance sous l'influence du chlorure stannique d'après l'équation suivante :

$$20(C^6H^7Az) + 10SnCl^2 = 3(C^{20}H^{19}Az^3,HCl) + 6(C^6H^7Az,HCl) + H^4AzCl$$
$$+ 10SnCl + 4C^6H^7Az.$$

Sa formation, sous l'influence de l'azotate mercurique aurait lieu d'après l'équation :

$$20(C^6H^7Az) + 20(HgAzO^3) = 3(C^{20}H^{19}Az^3,HAzO^3) + 6(C^6H^7Az,HAzO^3)$$
$$+ H^4Az,AzO^3 + 10Hg^2AzO^3 + 4C^6H^7Az.$$

Cette dernière réaction s'accomplit déjà à 80° et est si élégante, d'après M. Schiff, qu'il a pu la vérifier quantitativement et obtenir à quelques centièmes près les quantités indiquées par la théorie.

Les équations de M. Schiff ne se distinguent ni par leur simplicité, ni par leur élégance, d'après M. Hofmann; il les trouve tout à fait inadmissibles, parce qu'elles méconnaissent entièrement les caractères fondamentaux de la réaction.

M. Hofmann s'est assuré de nouveau, par des expériences répétées, exécutées tant sur une petite que sur une grande échelle, que ni

(1) H. Schiff. *Comptes rendus*, t. LVI, p. 271 et 545.

l'aniline, ni la toluidine chimiquement pures, employées isolément, ne peuvent engendrer du rouge d'aniline ou de la rosaniline.

Il faut nécessairement, pour que la rosaniline puisse prendre naissance, qu'il y ait en présence pendant la réaction à la fois de l'aniline et de la toluidine.

La non-production de rosaniline sous l'influence du chlorure mercurique ou de l'acide arsénique est même le meilleur indice de la pureté absolue de l'aniline et de la toluidine, et la preuve que l'une de ces bases ne renferme aucune trace de l'autre.

L'aniline préparée avec l'indigo brut, par distillation avec de la potasse caustique, peut renfermer des traces de toluidine et fournit alors une coloration rouge avec le sublimé corrosif; mais l'aniline préparée avec de l'isatine cristallisée ne fournit pas trace de rosaniline.

M. Schiff insiste beaucoup, dans ses équations, sur la formation d'ammoniaque, dont la présence à l'état de sel a d'ailleurs été signalée avant lui par M. Bolley.

Le rouge d'aniline brut commercial renferme en effet toujours de l'ammoniaque, comme l'a aussi constaté M. Hofmann, mais ce chimiste est d'avis qu'il ne joue aucun rôle essentiel dans la formation de la rosaniline.

Il s'est assuré par des expériences spéciales, faites avec le plus grand soin, en évitant l'emploi d'une trop haute température, qu'en faisant réagir du sublimé corrosif sur un mélange d'aniline et de toluidine, il se forme des quantités notables de rosaniline, sans production d'ammoniaque ou du moins sans qu'on en puisse constater au delà de traces insignifiantes.

L'ammoniaque n'apparaît que dans une autre phase de la réaction et se relie surtout à l'apparition simultanée du bleu d'aniline.

Si l'on voulait exprimer par des formules les relations de la rosaniline avec les corps qui lui donnent naissance, l'équation suivante serait en ce moment la plus vraisemblable :

$$C^6H^7Az + 2(C^7H^9Az) = C^{20}H^{19}Az^3 + 3H.$$

L'hydrogène serait enlevé à l'état de H^2O, HI, HCl, etc. Mais cette équation ne jette aucune lumière sur ce qui se passe réellement dans l'acte de la formation de ces matières colorantes remarquables.

Il résulte cependant de la formation des bleus d'aniline et de toluidine, ainsi que des violets produits par la substitution des radicaux alcooliques dans la rosaniline, que la molécule de cette dernière ren-

ferme encore 3 atomes d'hydrogène typique, et que, par conséquent, l'atome complexe $C^{20}H^{16}$ fonctionne avec la valeur de 6 atomes d'hydrogène dans la triamine rosanilique.

Quant au mode de groupement des molécules en radicaux plus simples dans l'édifice complexe, on ne peut que faire des hypothèses à cet égard.

Peut-être ce groupe complexe contient-il les radicaux phénylène $[C^6H^4]$ et toluylène $[C^7H^6]$ engendrés des radicaux phényle $[C^6H^5]$ et toluyle $[C^7H^7]$ sous l'influence d'agents déshydrogénants?

$$(C^{20}H^{16})^{vi} = \begin{matrix}(C^6H^4)'' \\ (C^7H^6)'' \\ (C^7H^6)''\end{matrix}$$

On aurait alors :

Rouge d'aniline.	Bleu d'aniline.	Violet d'aniline.
$\left.\begin{matrix}(C^6H^4)'' \\ (C^7H^6)^{2''} \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3,H^2O$	$\left.\begin{matrix}(C^6H^4)'' \\ (C^7H^6)^{2''} \\ (C^6H^5)^3\end{matrix}\right\} Az^3,H^2O$	$\left.\begin{matrix}(C^6H^4)'' \\ (C^7H^6)^{2''} \\ (C^2H^5)^3\end{matrix}\right\} Az^3,H^2O$

Mais il ne faut pas oublier que les atomes élémentaires peuvent se trouver coordonnés dans le groupe $C^{20}H^{16}$ de bien d'autres manières différentes.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur l'absorption de l'ammoniaque par la levûre de bière,

par **M. E. DUCLAUX** (Extrait par l'auteur).

Dans ses belles recherches sur la fermentation alcoolique, M. Pasteur a montré que la levûre de bière pouvait vivre et se développer dans un liquide sucré ne renfermant comme matière azotée qu'un sel d'ammoniaque, et que, corrélativement, dans ce cas comme dans une fermentation ordinaire, le sucre se dédoublait en alcool et en acide carbonique. Cette expérience est concluante pour décider du rôle que joue la matière albuminoïde dans la fermentation alcoolique. Loin d'être, comme le veut la théorie de M. Liebig, un corps en décomposition dont le mouvement moléculaire provoque par entraînement la transformation du sucre, la matière albuminoïde n'est qu'un aliment de la levûre, aliment qui peut être remplacé par un autre, par exemple par un sel ammoniacal.

Cette conclusion tirée par M. Pasteur n'a pas été acceptée sans con-

testation, et tout récemment M. Millon a cherché à la combattre dans deux notes adressées à l'Académie des sciences.

L'expérience fondamentale de M. Pasteur avait consisté à ajouter une quantité connue de tartrate d'ammoniaque à un liquide qui ne renfermait que du sucre, des cendres de levûre et une petite quantité de levûre fraîche bien lavée. Dans un pareil liquide, la fermentation se produit, l'ammoniaque disparaît, et la perte ne peut être attribuée qu'à l'absorption exercée par les globules nouveaux qui se forment, et qui, renfermant de l'azote, doivent bien sûr l'avoir pris quelque part.

En répétant les essais de M. Pasteur, M. Millon a trouvé que l'ammoniaque disparaissait en effet, mais il attribue cette disparition à son entraînement par le courant d'acide carbonique, en quantité d'autant plus grande que la fermentation est plus rapide. Il n'y avait donc là qu'une action chimique des plus simples, et M. Pasteur avait eu le tort, suivant M. Millon, d'y voir un phénomène de nutrition et d'assimilation physiologiques.

Il était bien singulier de voir l'ammoniaque se dégager ainsi du milieu d'un liquide acide. La nécessité d'être fixé sur l'interprétation à donner aux expériences de M. Pasteur, m'engagea à recommencer celles de M. Millon, en prenant le procédé expérimental qu'il avait indiqué lui-même, c'est-à-dire en faisant passer les gaz de la fermentation dans un tube à boules renferment de l'eau acidulée. S'il se dégage de l'ammoniaque, elle sera évidemment retenue par le liquide acide, et les procédés si délicats de M. Boussingault permettront de l'y retrouver facilement.

En opérant ainsi je ne trouvai pas qu'il se dégageât d'ammoniaque, mais il faut dire que comme on n'emploie qu'une trace de levûre, le courant gazeux est toujours très-lent, et dans les plus mauvaises conditions, selon M. Millon, pour entraîner l'ammoniaque. Or, on ne peut le rendre plus rapide qu'en forçant la quantité d'ammoniaque, c'est-à-dire en s'éloignant un peu des conditions recherchées par M. Pasteur et par suite par M. Millon. J'essayai cependant ce moyen parce que les résultats d'une expérience ainsi disposée doivent être tout à fait probants ; si, en effet, nous employons assez de levûre pour que la fermentation puisse aller facilement seule sans tartrate, et si nous ajoutons néanmoins de ce dernier sel, il est évident qu'il sera au moins inutile. L'ammoniage pourra donc se dégager et d'autant plus facilement que le courant gazeux pourra être rendu très-rapide. Or, même dans ce cas, il ne se dégage pas du tout d'ammoniaque.

Il y a plus, si on étudie le liquide, on constate que l'ammoniaque,

quoique paraissant inutile à la marche régulière de la fermentation, n'en a pas moins disparu en partie. Qu'est-elle devenue? Elle n'a pu former que de la matière albuminoïde; s'il y avait des doutes sur ce point, une expérience complète peut les lever. Il suffit en effet de produire une fermentation avec des poids connus de levûre et de tartrate d'ammoniaque; connaissant la teneur de la levûre en azote et la composition du tartrate, on peut calculer le poids total de l'azote introduit dans le liquide. Retranchant de ce poids celui qu'on trouve à la fin de la fermentation être encore à l'état d'ammoniaque, la différence ne peut plus exister qu'à l'état de matière azotée, et dès lors on doit la retrouver intégralement tant dans la levûre que dans la matière albuminoïde dissoute.

J'ai en effet mis en train la fermentation suivante :

Sucre candi	40 grammes
Levûre (2gr501 à l'état sec)	15 —
Tartrate droit d'ammoniaque	1 —
Eau	500 —

Les gaz produits passent à travers un tube à boules renfermant de l'acide sulfurique dilué; sept jours suffisent à la transformation du sucre.

Le liquide du tube à boules, traité dans l'appareil de M. Boussingault, ne fournit pas d'ammoniaque. Il ne s'en est donc pas dégagé; cherchons ce qu'elle est devenue.

Les 2gr,501 de levûre employée, renfermant 8,63 p. % d'azote, ce qui fait en tout 0gr,215; le tartrate renfermait 0gr,282 d'ammoniaque sur lesquels il en reste à la fin de la fermention 0gr,084. Il en a donc disparu 0gr,198 renfermant 0gr,106 d'azote. Ces 106 milligrammes ont dû être assimilés, et en analysant le liquide, nous devons les retrouver unis aux 0gr,215 d'azote apportés par la levûre. En somme nous devons retrouver dans le liquide 0gr,215 + 0gr,106 = 0gr,321 d'azote à l'état de matière azotée.

Or la levûre recueillie et sèche pèse 2gr,236 et contient 6,36 p. 100 d'azote, ce qui fait en tout 0gr,148.

Reste à doser l'azote existant dans la matière albuminoïde dissoute dans le liquide. Le mieux pour cela est de ne pas chercher à isoler cette matière qui est poisseuse et hygrométrique, et qui se prête difficilement à l'étude. Il vaut mieux évaporer le liquide sur un très-léger excès de magnésie qui chasse l'ammoniaque. A la fin de l'opération, lorsque la matière devient pâteuse, on la malaxe de manière à faire un tout bien homogène que l'on dessèche alors très-doucement

pendant quelques jours. On obtient ainsi une masse poreuse que l'on pulvérise facilement. Dans ce cas, cette matière renfermait en tout $0^{gr},170$ d'azote.

En ajoutant ces 170 milligrammes aux 148 trouvés dans la levûre, on obtient $0^{gr},318$, nombre voisin de $0^{gr},321$. Si l'on songe que dans cette opération tout tend à produire des pertes, que l'on ne peut éviter une très-légère action de la magnésie sur les matières albuminoïdes, on n'attachera aucune importance à la différence de ces deux nombres, et on conclura qu'il y a eu dans ce cas 106 milligrammes d'azote, existant primitivement à l'état d'ammoniaque, qui ont été assimilés.

En présence de ces résultats et de cette espèce d'avidité manifestée par la levûre pour l'aliment azote à l'état d'ammoniaque, il est difficile d'accepter les résultats de M. Millon. Je me suis assuré que ce fait de l'absorption de l'ammoniaque pendant la fermentation était très-général, et que dans le vin, par exemple, même en présence des matières albuminoïdes existant dans la liqueur, la levûre absorbait à très peu près complétement l'ammoniaque des sels ammoniacaux contenus dans le moût de raisin, et qu'elle pouvait même absorber une grande partie de celle qu'on ajoutait directement. Or, dans ce dernier cas, la levûre emprunte à l'ammoniaque l'azote qu'elle eût autrement emprunté aux matières albuminoïdes. Ces expériences font partie d'un travail sur les vins que je poursuis en ce moment-ci, et dont je publierai ultérieurement les résultats.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Pulvérisation du phosphore, par **M. BLONDLOT** (1).

On sait que pour pulvériser le phosphore, on le fond sous l'eau et on l'agite jusqu'à complet refroidissement ; on sait aussi qu'en ajoutant à l'eau de l'urine ou même de l'urée, on obtient une poudre plus fine. M. Blondlot propose l'emploi d'un sel quelconque ou même du sucre. M. Boettger attribuait le résultat à l'urée, M. Blondlot l'attribue à la matière qu'il substitue à l'urée.

L'auteur ajoute : « Tout le merveilleux du phénomène disparaît pour faire place à une simple question de densité » (ou de viscosité).

Journal de Pharmacie, t. I, 4e série, p. 72.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Reconnue comme Établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

SÉANCE DU 27 JANVIER 1865

RAPPORT

SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER POUR L'EXERCICE 1864

PAR UNE COMMISSION COMPOSÉE DE

MM. J. BOUIS, Félix LE BLANC & Eug. CAVENTOU, rapporteur

Lu dans la Séance du 27 Janvier 1865

MESSIEURS,

La Société se compose actuellement de 251 membres dont 134 résidents et 117 non résidents. Si nous comparons ces chiffres à ceux de l'exercice précédent, nous trouvons, malgré quelques démissions regrettables, une augmentation de 3 membres résidents et de 10 membres non résidents en faveur de 1864.

Le nombre des souscripteurs perpétuels, qui était de 7 à la fin du dernier exercice, est de 8 aujourd'hui; vous serez sans doute satisfaits d'apprendre que M. Guignet est le nouveau souscripteur. Nous espérons que cet excellent exemple, si profitable à l'avenir de notre société, sera suivi cette année par un certain nombre d'entre nous.

Le rapport sur l'exercice précédent constate que la Société possédait au 31 décembre 1863 : 1° un excédant des recettes sur les dépenses de 2,891 fr. 20 c.; 2° 25 obligations de chemin de fer, remboursables à 500 fr., évaluées à la somme de 7,850 fr. environ, et dont le total est de 10,741 fr. 20 c.

Nos recettes pendant l'année 1864 se sont élevées à la somme de 7,121 fr. 95 c., laquelle ajoutée à celle de 2,891 fr. 20 c., reliquat du précédent exercice, donne un total de 10,013 fr. 15 c.

Le tableau suivant donne le détail des recettes et des dépenses.

RECETTES			FR.	C.
Reliquat de 1863			2.891	20
Droits d'admission, cotisations fixes et annuelles des membres résidents			4.197	»
Droits d'admission et cotisations des membres non résidents			2.210	»
Souscription perpétuelle			300	»
Intérêts des obligations appartenant à la Société			414	95
TOTAL DES RECETTES			10.013	15
Sur cette somme il a été dépensé par la Société, conformément à l'état fourni par notre trésorier, avec factures acquittées à l'appui, la somme de 6,741 fr. 74 c., dont voici le détail :				
DÉPENSES	FR.	C.		
Location de la salle des séances	800	»		
Traitement de l'agent	400	»		
Frais de recouvrement des cotisations	105	65		
Dépenses diverses, impressions et affranchissement de circulaires, frais de bureau, etc	194	05		
Abonnements au *Bulletin* de la Société	2.295	54		
Achat pour la Société des leçons faites devant elle	892	»		
Emploi de fonds pour achat de 7 obligations de chemin de fer	2.054	40		
TOTAL DES DÉPENSES	6.741	64	6.741	64
Excédant des recettes			3.271	51

Le total des dépenses s'est élevé à la somme de 6,741 fr. 64 c., laquelle retranchée du chiffre des recettes, donne un excédent de 3,271 fr. 51 c. Au tableau des dépenses figure une somme de 2,054 fr.

40 c. pour l'achat de 7 obligations de chemins de fer, ce qui en porte le nombre à 32.

Il résulte de l'exposé qui précède que la Société possède au 1er janvier de la présente année, 1° 32 obligations de chemins de fer, remboursables à 500 fr., et représentant une valeur de 9,904 fr. environ; 2° une somme de 3,271 fr. 51 c. excédant des recettes sur les dépenses pendant l'année 1864, indépendamment des cotisations qui n'ont pas encore été soldées intégralement.

L'actif de la Société au 1er janvier 1865 est donc représenté par une somme de 13,175 fr. 51 c. En retranchant de ce total celui du dernier exercice, il ressort la somme de 2,434 fr. 31 c. qui représente l'accroissement du capital de la Société pendant l'année qui vient de s'écouler. Cet accroissement, qui dépasse de 387 fr. 56 c. celui de l'exercice de 1863, prouve que la Société continue, quoique lentement, à prospérer.

Au 1er janvier 1864 notre trésorier avait en dépôt 513 jetons de présence; il en est rentré dans le courant de l'année 476 : total, 989. Il en a été distribué 506, il en reste donc 483 en dépôt.

A tous les éléments de prospérité qui viennent de vous être présentés, s'en joint un considérable, qui doit avoir une grande influence sur l'avenir de la Société; c'est le décret par lequel la Société chimique de Paris a été reconnue comme établissement d'utilité publique. Nous espérons que ce témoignage flatteur donnera un nouvel essor aux travaux de la Société en stimulant le zèle de ses membres, et que Son Exc. M. le ministre de l'instruction publique voudra bien nous continuer sa haute protection en nous comptant au nombre des sociétés qu'il favorise de ses dons.

Nous croyons être les interprètes de la Société toute entière en exprimant ici nos sentiments de gratitude à l'égard de MM. Wurtz et H. Sainte-Claire Deville pour le dévouement dont ils ont fait preuve envers notre Compagnie dans cette circonstance importante.

Grâce à ces nouvelles conditions la Société se trouve en état de recevoir légalement les legs et les dons qui pourraient lui être adressés, soit par les membres, soit par les personnes étrangères à la Société.

En terminant cet exposé, nous vous rappellerons, Messieurs, que notre digne trésorier, M. Cloëz, remplit depuis plusieurs années ses

fonctions, pénibles quelquefois, et qu'aujourd'hui, comme précédemment, nous devons rendre hommage à son dévouement à la Société et à l'exactitude parfaite des comptes qui viennent de vous être présentés. Aussi avons-nous l'honneur de vous proposer de lui voter des remerciments.

Les membres de la Commission des comptes :

E. Caventou, rapporteur.
F. Le Blanc.
J. Bouis.

Les conclusions de ce rapport sont adoptées en séance à l'unanimité.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 JANVIER 1865.

Présidence de M. Pasteur.

M. Duclaux, Stanislas Meunier et Sicard sont nommés membres lents; MM. Ritter, à Strasbourg, Rosenstiehl, à Strasbourg, et er sont nommés membres non résidents.

E. Caventou, au nom de la commission des comptes, donne lecdu rapport sur les comptes du trésorier pendant l'anné 1864. Des ercîments sont votés, à l'unanimité, à M. Cloez, trésorier.

Thiercelin, de retour du Pérou, expose ses idées sur le mode de ation de l'azotate de soude de cette contrée.

Terreil fait connaître les analyses d'un bronze, d'une pierre fer-neuse paraissant avoir été taillée et d'un minerai de fer trouvés les cavernes à ossements du Périgord.

Cloez, en offrant à la Société une brochure sur l'*Emploi de l'io-de potassium comme réactif de l'ozone,* ajoute quelques observa- sur l'état de l'oxygène exhalé par les plantes sous l'influence de mière.

Wurtz dépose, de la part de M. Jodin, des études de chimie phy-gique sur les altérations des tissus végétaux sous l'action com- de l'air et de la lumière.

Wurtz communique un mémoire de M. Kekulé sur la constitu- des substances aromatiques, un travail de M. Lieben sur les den- de vapeurs dites anomales et une note de M. Saytzeff sur l'a-diamidosalicylique et sur quelques-unes de ses combinaisons.

Friedel offre à la Société, au nom de M. de Vargas Machuca un oire sur les alcools, présenté comme thèse à la Faculté de nacie de Madrid.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Observations sur l'état de l'oxygène exhalé par les plantes sous l'influence de la lumière, par M. S. CLOEZ.

Il y a bientôt dix ans que j'ai été amené à faire quelques expériences sur l'état de l'oxygène exhalé par les parties vertes des plantes sous l'influence de la lumière. On avait avancé antérieurement et à diverses reprises, que l'oxygène formé dans ces conditions est à l'état d'ozone, comme celui qui provient de l'électrolyse de l'eau. *A priori*, ce point paraissait assez plausible; cependant, comme il n'avait pas été établi par des expériences bien précises, il était nécessaire de faire de nouveaux essais pour vérifier les assertions émises.

Mes expériences ont montré, je crois, de la manière la plus évidente, que l'oxygène dégagé par les plantes est sans action aucune sur le papier ozonométrique. Pour s'en assurer, on n'a qu'à prendre un flacon d'une dizaine de litres, fermé par un bouchon en verre, qui est percé dans le sens de sa longueur, et auquel est adapté un tube à dégagement aussi en verre; on place dans ce tube deux bandes de papier ozonométrique : l'une, la plus rapprochée du flacon, est soustraite à l'action de la lumière par une feuille de papier noir enveloppant le tube; la seconde, placée à côté, reçoit directement la lumière solaire. L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans le flacon des plantes aquatiques submergées, puis de l'eau ordinaire chargée d'acide carbonique, et on expose le tout au soleil; on voit bientôt l'oxygène se dégager sous forme de très-petites bulles; le gaz arrive dans le tube où se trouvent les bandes de papier ozonométrique et il se rend sous une cloche remplie d'eau. Dans ces conditions, la bande de papier placée dans l'obscurité ne se colore jamais; la seconde bande, au contraire, qui est exposée à la lumière, bleuit rapidement; il est donc indubitable que la coloration est le résultat de l'action simultanée de la lumière et du gaz humide sur le réactif ioduré; l'origine du gaz n'est pour rien dans la production du phénomène.

Au lieu d'employer des plantes aquatiques dans un flacon rempli d'eau, on peut faire l'expérience avec une plante aérienne inodore, que l'on met sous une cloche tubulée pleine d'air, et munie comme l'appareil précédent d'un tube à dégagement, où l'on place également les bandes du papier réactif. L'air de la cloche doit contenir environ un centième de son volume d'acide carbonique; on renouvelle cet air

à plusieurs reprises, au moyen d'un aspirateur, tandis que l'appareil est exposé au soleil. Finalement, on constate, comme dans le premier cas, que le réactif placé dans l'obscurité, sur lequel pourtant on a fait passer plusieurs fois tout l'air de la cloche, ne s'est pas coloré, tandis que la seconde bande se colore constamment au bout d'un temps plus ou moins long; on peut donc affirmer qu'il n'y a pas plus d'ozone exhalé par la plante aérienne que par la plante aquatique.

Ces expériences se trouvent décrites dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ sér., t. L. Je les rappelle ici à propos d'une note de M. Kosmann insérée dans le *Bulletin de la Société chim.*, t. I, p. 326, nouv. sér.

Comme l'auteur n'indique pas s'il a opéré à l'abri des causes d'erreur que j'ai signalées, je puis supposer qu'elles n'ont pas été évitées, et, jusqu'à preuve contraire, je considère comme exactes mes anciennes conclusions, à savoir : que l'oxygène exhalé par les parties vertes des plantes est sans action sur le papier ioduré et que, conséquemment, il n'est pas ozoné.

Sur les altérations des tissus végétaux sous l'action combinée de l'air et de la lumière, par M. F. Victor JODIN (1).

1. Si l'on renferme dans un vase des feuilles vertes et qu'on éteigne l'activité vitale de ces feuilles, soit en introduisant dans le vase une quantité suffisante d'alcool, soit en chauffant le vase scellé au bain-marie, on obtiendra de cette manière des feuilles privées de vie et conservant cependant, jusqu'à un certain point, l'empreinte de l'organisation.

Des feuilles ainsi préparées se décolorent rapidement sous l'influence combinée de l'air et de la lumière, en subissant dans leur tissu la destruction de la chlorophylle. Dans l'obscurité, au contraire, ces feuilles conserveront indéfiniment leur coloration.

2. *Expérience A.* — J'ai renfermé dans un tube scellé $1^{gr},4$ de feuilles de blé récemment cueillies (représentant $0^{gr},12$ de matière sèche), 2 ou 3 centimètres cubes d'eau distillée et de l'air. Ce blé avait végété à la lumière diffuse d'un appartement et sa coloration verte était peu foncée.

Après sa préparation le tube a été plongé dans l'eau bouillante pendant 1 heure un quart, puis conservé 13 jours dans l'obscurité. Cette durée n'a produit aucune altération de la coloration du blé, et

(1) Suite à une communication faite à l'Académie des sciences dans sa séance du 21 novembre 1864.

le treizième jour, en analysant l'atmosphère du tube, il n'est pas possible de constater une absorption d'oxygène.

Après cette première analyse le tube est scellé immédiatement, puis de nouveau plongé dans l'eau bouillante pendant 1 heure; il subit ensuite une exposition de 20 jours à la lumière solaire.

A cette époque le blé est depuis longtemps décoloré et l'analyse eudiométrique indique une absorption d'oxygène de 4^cc^,0 compensée en partie par l'émission de 1^cc^,9 de CO^2.

3. Un autre tube fut préparé avec un poids égal de ce même blé; seulement, au lieu d'éteindre la vie des feuilles par l'élévation de température, j'obtins le même résultat en versant dans le tube une quantité suffisante d'alcool pour mouiller ces feuilles lorsque le tube était couché.

Après une exposition de 18 jours à la lumière, le blé fut complétement décoloré, et en même temps il s'était produit une absorption de 4^cc^,2 d'oxygène.

4. Les végétaux étiolés, c'est-à-dire qui se sont développés dans l'obscurité, ne contiennent pas de chlorophylle. Leurs organes foliacés ont ordinairement des dimensions fort réduites et sont colorés en jaune.

Cette coloration jaune est-elle due à un principe particulier? ou bien faut-il simplement l'attribuer à la xantophylle que l'on trouve associée à la chlorophylle dans les végétaux verts, de sorte que la seule différence, au point de vue de la coloration, entre les végétaux verts et les végétaux étiolés consisterait dans l'absence de la chlorophylle...? Il ne m'est pas encore possible de résoudre cette question; tout ce que je puis affirmer, c'est que la matière jaune des végétaux étiolés, quoiqu'elle se soit produite dans l'obscurité, partage avec la xanthophylle des végétaux verts la propriété de se décolorer à la lumière solaire en fixant de l'oxygène.

5. *Expérience B.* — Deux tubes scellés, contenant chacun de l'air, de l'eau distillée et 2 grammes de blé étiolé frais (représentant 0^gr^,13 de blé sec à 105°) ont été chauffés au bain-marie pendant 1 heure.

L'un a été conservé dans l'obscurité, l'autre à la lumière.

Au bout de 16 jours toute coloration avait disparu dans le deuxième tube et en même temps il y avait eu absorption de 2^cc^,96 d'oxygène avec production de 1^cc^,2 de CO^2.

Le blé du premier tube, au contraire, avait conservé sa coloration primitive; il n'y avait pas eu la moindre absorption d'oxygène; on trouva seulement dans l'atmosphère 0^cc^,7 à 0^cc^,8 de CO^2, confiné pro-

bablement dans le tissu des feuilles au moment de la mise en expérience.

Des préparations faites avec le blé étiolé et de l'alcool donnèrent des résultats analogues aux précédents.

6. On sait qu'en exposant à la lumière un végétal étiolé, il suffit de quelques heures pour voir la coloration jaune passer au vert. Ce changement de couleur se manifeste d'abord sur les parties les plus jeunes du végétal; il arrive même ordinairement que les extrémités des feuilles, qui sont les parties développées les premières et les plus colorées en jaune, restent jaunes et ne verdissent pas.

Cette observation semble indiquer une certaine indépendance entre la matière jaune des végétaux étiolés et la coloration verte qu'ils prennent à la lumière; en sorte que la matière verte qui se produit sous cette influence ne résulterait pas d'une modification de la matière jaune formée dans le végétal étiolé, mais plutôt de l'apparition d'un nouveau principe, la chlorophylle, à côté du premier.

7. *Expérience C.* — Le 16 mai deux tubes A et B de 85^{cc} de capacité ont reçu chacun 2 grammes de blé étiolé récemment cueilli et un peu d'eau distillée.

Le tube A a été exposé à la lumière extérieure du 19 mai à 1 heure jusqu'au 21 à 11 heures, soit environ 34 heures de jour et 16 heures de nuit.

Le tube B est resté dans l'obscurité pendant le même temps.

L'analyse eudiométrique a démontré que l'atmosphère de A avait été augmentée de $2^{cc},7$ d'oxygène, résultant de la réduction de CO^2 qui existait dans le tissu de la plante au moment de l'expérience, ou qui s'y était formé pendant la respiration nocturne. En même temps le blé avait pris une coloration d'un vert tendre.

Dans le tube B, au contraire, la coloration jaune n'avait pas varié; il y avait eu absorption de $9^{cc},4$ d'oxygène et production de $8^{cc},6$ de CO^2 (sans tenir compte de CO^2 qui pouvait rester dissous, soit dans le tissu végétal, soit dans les $4^{cc},5$ d'eau distillée).

8. Aussitôt après cette première analyse, j'ai introduit environ 14^{cc} d'alcool dans chacun des tubes contenant encore le blé; j'ai scellé les tubes à la lampe et j'ai laissé la macération s'effectuer dans l'obscurité pendant 24 heures; puis a commencé l'exposition à la lumière solaire, qui a duré 9 jours.

L'insolation a promptement fait disparaître la coloration du blé des deux tubes. Seulement, tandis que la décoloration du blé verdi (A) a déterminé une absorption de $7^{cc},5$ d'oxygène, celle du blé étiolé (B)

n'a demandé que $4^{cc},5$ d'oxygène, c'est-à-dire 3^{cc} de moins que pour (A).

On remarquera que cet excès de 3^{cc} d'oxygène en faveur du blé verdi représente à peu près les $2^{cc},7$ de ce même gaz qui avaient été exhalés pendant le verdissement dans la première phase de l'expérience, alors que le blé jouissait de ses propriétés physiologiques normales.

Sur les densités de vapeurs dites anomales, par M. Ad. LIEBEN.

Les corps gazeux contiennent-ils, à volumes égaux, un égal nombre de molécules? Leurs densités sont-elles proportionnelles aux poids de leurs molécules, comme l'exige l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère? Cette question importante a été beaucoup agitée dans ces derniers temps. MM. H. Sainte-Claire Deville, Pebal, Wanklyn et Robinson, et Than ont fait dans ce but des expériences d'un haut intérêt. M. H. Deville vient de publier un important mémoire sur ce sujet. Il y démontre que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque se combinent avec production de chaleur à cette même température de 360°, à laquelle le chlorhydrate d'ammoniaque ne peut exister qu'à l'état de vapeur et présente une densité correspondante à une condensation de 4 volumes (le volume occupé par H étant pris pour unité). Cet éminent chimiste en conclut que le chlorhydrate d'ammoniaque, puisqu'il se forme à cette température, peut y exister sans décomposition sensible, et que sa molécule, contrairement à l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, occupe un volume double de celui qu'occupent les molécules de la plupart des autres corps gazeux.

L'expérience aurait donc tranché la question dans un sens contraire à l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.

Je me permettrai de présenter quelques réflexions à cet égard. Mais avant de procéder à l'examen de la dernière expérience de M. H. Deville, je rappellerai quelques faits tendant à montrer les lois qui président à la formation et à la décomposition des corps en général.

Tout le monde sait que le carbonate de chaux fortement chauffé dégage de l'acide carbonique et se transforme en chaux anhydre. Cependant, au bout de quelque temps, l'action se ralentit et s'arrête avant que toute la masse soit décomposée. Pour la décomposer complétement, il faut élever la température considérablement au delà de celle à laquelle le dégagement d'acide carbonique s'était manifesté d'abord. Quelle est la cause de ce phénomène? On ne peut guère douter que ce ne soit la présence des produits de décomposition qui

empêche la décomposition ultérieure du carbonate de chaux. En effet, si l'on chauffe le même corps en vase clos, on arrive à le fondre sans décomposition sensible. Au contraire, si l'on fait passer un courant d'air à travers la masse chauffée au rouge, de manière à entraîner l'acide carbonique à mesure qu'il se forme, on peut en décomposer une proportion plus considérable que dans le cas où l'on se contente de la chauffer à la même température dans un creuset. S'il y avait moyen d'enlever la chaux à mesure qu'elle se forme par la décomposition du carbonate, comme on peut enlever l'acide carbonique, on parviendrait sans nul doute à décomposer complétement le carbonate de chaux à la température, relativement basse, à laquelle sa décomposition commence.

Ce phénomène n'est pas exceptionnel. Il paraît rentrer dans une loi générale.

M. H. Deville a démontré que l'eau commence à se décomposer à une température notablement inférieure à celle où elle se décompose en masse. Cette décomposition, à environ 1200°, n'est pas sensible dans les conditions ordinaires. Si l'on chauffe l'eau à cette même température dans un ballon pour en déterminer la densité de vapeur, la décompostion ne se manifeste en aucune manière. M. H. Deville a cependant réussi à la mettre en évidence par une disposition qui lui permettait d'enlever, du moins en partie, les produits de la décomposition de l'eau et d'en empêcher la combinaison. De cette manière, la décomposition a pu se prolonger davantage et devenir manifeste.

Considérons un autre ordre de phénomènes semblables aux précédents, mais un peu plus complexes. Si l'on chauffe dans un tube scellé un mélange d'acide acétique et d'alcool, il se ferme, en vertu d'une réaction qui s'accomplit entre ces deux substances de l'acétate d'éthyle et de l'eau. Cependant cette action chimique se ralentit de plus en plus et s'arrête avant de s'achever complétement. Nous savons, grâce aux recherches de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, quelle est la proportion d'acétate d'éthyle, d'eau, d'acide acétique et d'alcool, qui se trouvent dans le mélange après qu'il a été chauffé pendant un certain nombre d'heures à une température déterminée. Il tend à s'établir un équilibre entre toutes les substances en présence, de manière que dans les circonstances données l'action chimique cesse. Qu'on enlève l'acétate d'éthyle et l'eau, qui se sont formés par l'action réciproque de l'acide acétique et de l'alcool, et aussitôt l'action chimique recommencera.

On peut renverser cette expérience, c'est-à-dire chauffer un mélange d'acétate d'éthyle et d'eau dans les mêmes conditions où l'on avait

chauffé dans l'expérience précédente l'acide acétique et l'alcool. On obtiendra finalement le même résultat, c'est-à-dire un mélange en certaines proportions d'acide acétique, d'alcool, d'acétate d'éthyle et d'eau, et l'action chimique s'arrêtera. Il faudrait séparer l'acide acétique et l'alcool formés, pour faire continuer l'action décomposante de l'eau sur l'acétate d'éthyle.

Il serait facile de multiplier les exemples de manifestations de l'action chimique du genre de celles que je viens de signaler. Je crois qu'on doit les considérer toutes comme dépendant de la même loi, qui a une grande généralité, bien que nous ne sachions pas encore lui donner une expression mathématique.

Abordons maintenant le problème qui nous occupe plus spécialement. Qu'arrive-t-il lorsqu'on chauffe du chlorhydrate d'ammoniaque à 360° dans un ballon pour en déterminer la densité de vapeur ?

L'expérience de M. Pebal démontre qu'il y a décomposition, de même que les expériences de MM. Wanklyn et Robinson prouvent que l'acide sulfurique et le perchlorure de phosphore se décomposent lorsqu'on les volatilise. Cette décomposition spontanée peut être profonde; elle peut aussi être insignifiante et ne devenir notable que par les dispositions particulières qu'on a adoptées et qui ont permis d'entraîner une partie des produits de décomposition. Toutefois il me semble difficile de la nier complétement. D'ailleurs, on sait par l'expérience de M. Fittig qu'une solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque subit par l'ébullition une décomposition partielle en perdant de l'ammoniaque.

En volatilisant donc du chlorhydrate d'ammoniaque dans un ballon, il y aura décomposition plus ou moins considérable en acide chlorhydrique et en ammoniaque. En tout cas, rien ne prouve qu'elle soit complète. Au contraire, il est permis de croire que la présence des produits de décomposition mettra un terme à la décomposition, ainsi que dans les exemples cités plus haut. Il s'établira un équilibre que l'action chimique ne dépassera pas, lorsqu'il se trouvera dans le ballon une certaine proportion d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque gazeux. Pour achever la décomposition et pour la rendre complète, il faudrait enlever les produits de décomposition qui s'y sont accumulés; peut-être réussirait-on également en élevant beaucoup la température. Quelles sont les proportions d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque et de chlorhydrate non décomposés qui correspondent à l'équilibre chimique?—Je l'ignore, et les expériences connues jusqu'à ce jour ne nous disent rien à cet égard. On peut les

interpréter d'une manière également satisfaisante en admettant une décomposition soit minime, soit profonde.

Il y a cependant un fait, c'est qu'en déterminant la densité du gaz ou mélange gazeux, on trouve une condensation correspondant à 4 volumes au lieu de la condensation habituelle en 2 volumes. Ce fait peut s'expliquer de deux manières.

I. On peut supposer que la molécule gazeuse du chlorhydrate d'ammoniaque occupe réellement 4 volumes. Dans ce cas, soit que le chlorhydrate d'ammoniaque reste presque complétement inaltéré, soit qu'il se décompose en 2 volumes d'acide chlorhydrique plus 2 volumes d'ammoniaque, on trouvera toujours nécessairement une condensation en 4 volumes, quelles que que soient les proportions dans lesquelles le chlorhydrate inaltéré se trouve mélangé avec ses produits de décomposition.

II. On peut admettre que la molécule du chlorhydrate gazeux n'occupe que 2 volumes, mais que ce corps se décompose presque en totalité en 2 volumes d'acide chlorhydrique et 2 volumes d'ammoniaque, et que la petite quantité de chlorhydrate inaltéré qui reste dans le mélange n'influe pas sensiblement sur le résultat de la détermination de la densité.

On peut choisir entre ces deux manières d'expliquer le même fait. Puisque l'expérience n'a pas prononcé sur les proportions fortes ou faibles dans lesquelles le chlorhydrate se décompose, l'une de ces deux explications me paraît jusqu'à présent aussi admissible que l'autre. Il est évident qu'en admettant la seconde on fait rentrer le chlorhydrate d'ammoniaque dans la grande série des corps, dont la molécule à l'état de gaz occupe le même volume (2 volumes), conformément à l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.

Considérons maintenant la dernière expérience de M. H. Deville (1), et voyons si le résultat obtenu peut modifier les conclusions auxquelles nous sommes arrivé par le raisonnement précédent. M. Deville fait arriver un courant d'acide chlorhydrique et un courant d'ammoniaque dans un ballon muni d'un thermomètre à air d'une grande sensibilité. Tout l'appareil se trouve plongé dans les vapeurs de mercure bouillant à une température constante de 360°. Les deux gaz, avant de se rencontrer, se trouvent déjà portés à cette même température, afin d'éviter qu'ils puissent se combiner à une température plus basse. Or, que va-t-il arriver lorsque les deux gaz se rencontreront à 360°? Selon

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 1057 (1864).

tout ce qu'on peut présumer, il tendra à s'établir entre toutes les forces qui sont en jeu un équilibre chimique correspondant à celui qui, suivant notre supposition, devait s'établir dans le ballon lorsqu'on chauffait le chlorhydrate d'ammoniaque à 360°. L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque vont donc se combiner en partie l'un avec l'autre pour produire du chlorhydrate d'ammoniaque gazeux; une autre partie des deux gaz restera sans se combiner. Dans quelle proportion la combinaison aura-t-elle lieu? Je n'en sais rien; je ferai remarquer seulement que dans le sens de la première explication, donnée plus haut, du fait de la condensation anomale à 4 volumes, la proportion des deux gaz qui se combinent pourra être très-forte et s'élever jusqu'à la presque totalité des gaz en présence. Dans le sens de la seconde explication, au contraire, il faudra admettre que ce n'est qu'une petite fraction des deux gaz qui se combine pour produire une faible quantité de chlorhydrate gazeux, la majeure partie des deux gaz restant en liberté. Dans les deux cas on aura une combinaison, et par conséquent une élévation de température, qui pourra être accusée par le thermomètre à air; seulement dans le premier cas cette élévation de température sera beaucoup plus considérable que dans le second.

M. Than a fait la même expérience que M. H. Deville en se servant d'un autre appareil, qui lui permettait de mélanger l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque à 350°. Il n'a observé, au moment où les deux gaz se sont rencontrés, aucune dilatation du volume gazeux, tandis qu'il aurait dû s'en produire une si la température s'était élevée. Il est vrai que son appareil est moins sensible pour constater de faibles variations de température que celui employé par M. Deville. Toutefois il me semble qu'en comparant le résultat des deux expériences, on est autorisé à conclure, avec une grande probabilité, que lorsque l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque sont mis en présence à 350 ou 360°, il ne se produit qu'une faible élévation de température, ce qui conduit à supposer par conséquent que la proportion des deux gaz qui se combinent est peu notable relativement à celle qui reste à l'état de liberté. Cette dernière conclusion, que je regarde seulement comme probable, mais non comme prouvée, tendrait à faire pencher la balance en faveur de la seconde explication donnée plus haut du fait de la densité correspondant à 4 volumes. Elle nous autoriserait à penser que la molécule du chlorhydrate d'ammoniaque gazeux n'occupe en réalité que 2 volumes, comme le font les molécules de presque tous les autres corps, mais qu'elle se décompose, au moins partiellement, en acide chlorhydrique et en ammoniaque;

cette conclusion donnerait, en un mot, gain de cause à l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.

Tous les raisonnements développés jusqu'à présent peuvent se résumer dans les propositions suivantes :

1. Il est un fait, qu'on rencontre très-souvent et qui paraît même être le cas général, c'est que, lorsqu'un corps se décompose, la présence des produits de décomposition exerce une influence sur la marche de la réaction. Il tend à s'établir un équilibre chimique entre certaines proportions du produit primitif et de ses produits de décomposition; une fois cet équilibre atteint, la décomposition s'arrête. Ce qui est vrai pour la décomposition doit être également vrai pour la réaction inverse. Si, dans des conditions semblables à celles où la décomposition partielle d'un corps a lieu, on met en présence les uns des autres les produits de sa décomposition, ils se combineront en partie et il s'établira comme ci-dessus un équilibre qui mettra un terme à l'action chimique.

2. En appliquant ce qu'on vient d'énoncer d'une manière générale au cas particulier du chlorhydrate d'ammoniaque, on conçoit que ce corps, lorsqu'il est volatilisé, puisse se décomposer, dans des proportions que nous ignorons, en acide chlorhydrique et en ammoniaque. On conçoit de même que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, en se rencontrant à 360°, puissent se combiner partiellement et par conséquent produire une élévation de température, conformément à ce qu'a observé M. H. Deville.

Quant à la loi d'Avogadro et d'Ampère, on peut la mettre d'accord avec toutes les expériences citées, en admettant que le chlorhydrate d'ammoniaque à 360° se scinde presque complétement en volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque, et que lorsque ces deux gaz se rencontrent à 360°, une petite fraction seulement de ces corps se combine, tandis que la plus grande partie reste libre.

La loi qui veut que les volumes égaux de différents gaz contiennent un égal nombre de molécules, confirmée par tant d'expériences, n'est donc pas contredite d'une manière absolue par l'expérience de M. H. Deville.

Voilà ce que je tenais à démontrer. On me dira qu'en admettant une décomposition et recomposition *partielle* du chlorhydrate d'ammoniaque, j'ai fait une hypothèse; soit, mais c'est une hypothèse tellement conforme aux lois générales de la combinaison et de la décomposition des corps, tellement conforme à toutes les expériences connues qui ont trait au corps particulier en question, que cette hypo-

thèse me semble acquérir un très-grand poids. D'ailleurs je n'ai introduit aucune supposition qui n'eût cours dans la science depuis longtemps.

Je profiterai de cette occasion pour ajouter quelques remarques sur les autres arguments que M. H. Deville a produits pour combattre l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.

Nous savons, par les belles expériences de M. Than, qu'à une température élevée l'ammoniaque seule se décompose en proportion beaucoup plus forte que lorsqu'elle se trouve mélangée avec la vapeur d'eau ou de mercure. Cela démontre combien est grande l'influence qu'exerce sur la décomposition d'un gaz la présence d'un autre gaz qui cependant n'y est pas combiné. Ces expériences justifient l'hypothèse d'après laquelle, à une température où l'ammoniaque seule se décompose, elle peut cependant exister en contact avec l'acide chlorhydrique, ce qui explique le fait de la condensation en 4 volumes, que MM. Deville et Troost ont constaté pour la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque à 1000°. La même interprétation hypothétique peut être donnée de la condensation en 4 volumes, que MM. Deville et Troost ont observée pour le cyanhydrate d'ammoniaque. Il faudrait admettre que l'ammoniaque, en présence de l'acide cyanhydrique, et ce gaz, en présence de l'ammeniaque, acquièrent réciproquement, par le fait de leur mélange, une plus grande stabilité.

Quant au sulfhydrate d'ammonium, H^4Az,HS, qui représente, comme les corps précédents, également 4 volumes de vapeur, je ne vois aucune raison pour que ce corps doive se séparer en sulfure d'ammonium et hydrogène sulfuré, comme le croit M. H. Deville, plutôt qu'en 2 volumes d'ammoniaque, plus 2 volumes d'hydrogène sulfuré. On sait, au contraire, que le sulfure d'ammonium est un corps très-peu stable qui, même à la température ordinaire, paraît se décomposer en sulfhydrate d'ammonium et en ammoniaque. Une plus sérieuse difficulté se présente lorsqu'on veut expliquer la condensation en 4 volumes, présentée par le sulfure d'ammonium $(H^4Az)^2S$. Il faudrait admettre que la molécule de ce corps se dédouble en une molécule (2 volumes) de sulfhydrate d'ammonium, H^4Az,HS, et en une molécule d'ammoniaque, H^3Az, et, de plus, qu'en présence de l'ammoniaque le sulfhydrate acquière une stabilité suffisamment grande pour résister à une température à laquelle sa vapeur seule se décompose. Tout ceci est hypothétique; mais ces hypothèses ne sont pas jusqu'à présent en désaccord avec l'expérience, et on ne pourra pas les rejetter sans examen sérieux, puisqu'elles se rattachent à une loi qui n'est pas encore com-

plétement démontrée, si l'on veut, mais qui promet de devenir un des fondements de l'édifice chimique.

M. H. Deville, dans sa dernière publication, a insisté encore sur l'anomalie que présentent la vapeur de phosphore et celle de l'arsenic au point de vue de la théorie. Cette objection serait sérieuse seulement dans le cas où il serait véritablement prouvé que la molécule de tout corps simple est constituée par un même nombre d'atomes, par exemple par 2 atomes, comme le voulait Gerhardt. Or, M. Cannizzaro a été le premier à faire voir que cette règle était arbitraire et qu'il y avait tout lieu d'admettre que la molécule de mercure est constituée par un seul atome. La même argumentation s'applique aux molécules du cadmium et du zinc, dont on connaît maintenant la densité de vapeur, grâce aux recherches de MM. H. Deville et Troost. Je ne vois aucune difficulté à admettre que la molécule du phosphore et celle de l'arsenic soient constituées chacune par 4 atomes, et je n'en trouverai pas non plus si des expériences à venir sur les nombreux éléments dont on ne connaît pas encore la densité de vapeur nous apprenaient qu'il existe des molécules composées d'un plus grand nombre d'atomes encore. Il ne faut pas oublier que nous avons bien des moyens pour déterminer les poids atomiques des corps simples, mais aucun argument solide en dehors de la densité de vapeur pour déterminer le poids de leurs molécules. De ce côté il n'y a donc aucune difficulté à l'égard de la loi dont il s'agit.

Observations de M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE sur la note précédente (1).

Toutes les hypothèses, toutes les conjectures de M. Lieben me semblent fort rationnelles et je désire sincèrement qu'elles deviennent *des vérités démontrées*. Je veux seulement constater deux points :

1° Avec les formules nouvelles ($S = 32$) le sulfure d'ammonium représente 8 volumes de vapeur et le sulfhydrate de sulfure d'ammonium en représente 16.

2° On trouvera dans la prochaine édition de la la *Chimie de M. Debray* l'histoire de la *dissociation* du carbonate de chaux et l'explication des expériences de Gay-Lussac à propos de ce corps. Dans quelques semaines se trouveront ainsi publiées les observations que la note de M. Lieben aurait exigées de ma part.

(1) Nous nous empressons d'insérer la réponse de M. H. Deville à la note de M. Lieben, dont nous lui avions donné communication. (*Rédact.*)

Sur la constitution des substances aromatiques,

par M. Aug. KEKULÉ.

La théorie de l'atomicité des éléments, et surtout la notion de la tétratomicité du carbone, ont permis d'expliquer d'une manière assez satisfaisante la constitution d'un grand nombre de substances organiques, de toutes celles que j'ai désignées sous le nom de « *substances grasses.* » On n'a pas encore tenté, que je sache, d'appliquer les mêmes vues théoriques aux substances aromatiques. J'avais bien fait entrevoir, lorsque j'ai publié, il y a sept ans, la théorie de la tétratomicité du carbone, que j'avais une idée toute formée à cet égard (1), mais je n'avais pas jugé à propos de la développer en détail. La plupart des chimistes, qui depuis lors ont écrit sur des questions de théorie, n'ont pas touché à ce sujet; quelques-uns se sont franchement déclarés incompétents, d'autres ont admis l'existence d'un groupe hexatomique, formé de 6 atomes de carbone, sans toutefois se préoccuper du mode de combinaison de ces atomes, et sans pouvoir expliquer pourquoi ce groupe se combine à 6 atomes mono-atomiques.

Il me paraît opportun maintenant de publier les principes fondamentaux d'une théorie que j'ai conçue, il y a assez longtemps déjà, sur la constitution des substances aromatiques, et qui se base uniquement sur des hypothèses que presque tous les chimistes admettent maintenant, à savoir : l'atomicité des éléments en général, et la tétratomicité du carbone en particulier. Ce qui me décide à publier ces vues théoriques au moment où les investigations sont dirigées plus que jamais vers ce chapitre de la chimie organique, c'est d'abord l'idée que les conséquences de ces principes pourraient peut-être guider quelques chimistes dans leurs recherches; c'est ensuite l'espoir de voir cette théorie rapidement confirmée ou réfutée par les nombreuses expériences qui sont en voie d'exécution.

On trouvera certainement l'exposé qui va suivre très-incomplet sous beaucoup de rapports ; je crois néanmoins, pour ne pas trop fatiguer le lecteur, devoir me contenter d'indiquer les principes fondamentaux de cette théorie, en laissant à d'autres le soin de les appliquer aux cas qui les intéressent spécialement. Qu'il me soit permis cependant de faire remarquer qu'étant occupé à rédiger le chapitre des substances aromatiques pour mon traité, j'ai dû étendre ma manière de voir à toutes les combinaisons appartenant à ce groupe.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 156.

Lorsqu'on essaye de se former une idée sur la constitution atomique des substances aromatiques, on doit tenir compte surtout des faits suivants :

1° Les substances aromatiques, même les plus simples, sont toujours relativement plus riches en carbone que les substances grasses analogues; 2° il existe dans le groupe aromatique des substances homologues, c'est-à-dire des corps qui diffèrent entre eux par $n\,CH^2$; 3° les corps les plus simples appartenant au groupe aromatique contiennent six atomes de carbone au moins. De plus, sous l'influence des réactifs énergiques, on dérive toujours, même des matières relativement compliquées, des substances qui ne renferment que six atomes de carbone (benzine, alcool phénique, acide picrique, acide oxyphénique, aniline, quinone, chloranile, etc.).

L'ensemble de ces faits doit évidemment conduire à admettre qu'il y a dans toutes les substances aromatiques un groupe commun, une espèce de noyau formé de six atomes de carbone. Dans l'intérieur de ce noyau le carbone se trouve, qu'on me permette l'expression, sous une forme plus condensée que dans les substances grasses. A ce noyau viennent s'ajouter ensuite d'autres atomes de carbone, et cela de la même manière, ou sous la même forme, qu'à l'égard des substances grasses.

On doit donc, avant tout, tâcher de se rendre compte de la constitution de ce noyau. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire à ce sujet, est la suivante. Elle découle d'une manière si naturelle de la notion de la tétratomicité du carbone, qu'il ne sera pas nécessaire d'y insister longuement.

Lorsque plusieurs atomes de carbone se combinent entre eux, ils peuvent se réunir de manière qu'*une* des quatre affinités de chaque atome se sature toujours par *une* affinité de l'atome voisin. C'est ainsi que j'ai expliqué l'homologie, et en général la constitution des substances grasses.

Or, on peut admettre de même que plusieurs atomes de carbone se réunissent en se combinant par *deux* affinités contre *deux*. On peut admettre encore qu'ils se combinent alternativement par *une* et par *deux* affinités.

On pourrait exprimer ces deux modes de combinaisons par les périodes :

$$^1/_1;\ ^1/_1;\ ^1/_1;\ ^1/_1;\ \text{etc.}$$
$$^1/_1;\ ^2/_2;\ ^1/_1;\ ^2/_2;\ \text{etc. (1).}$$

(1) Je dirai en passant que si l'on admettait une espèce d'homologie d'après

Si le premier mode explique la composition des substances grasses, le second rend compte de la constitution des substances aromatiques, ou au moins du noyau qui leur est commun à toutes.

En effet, six atomes de carbone en se combinant d'après cette loi de symétrie donneront un groupe, lequel, considéré comme *une chaîne ouverte,* aura encore *huit* affinités non saturées (*Fig.* 1). Si l'on admet, au contraire, que les deux atomes qui terminent cette chaîne se combinent entre eux, on aura une *chaîne fermée* (1) possédant encore *six* affinités non saturées (2). (*Fig.* 2.)

C'est de cette chaîne fermée que dérivent les matières que l'on désigne ordinairement sous le nom de « substances aromatiques. » La chaîne ouverte peut être admise dans la quinone, la chloranile et les quelques combinaisons qui dérivent de ces corps.

J'admettrai donc dans toutes les substances aromatiques (proprement dites) un noyau commun, formé par la chaîne fermée : C^6A^6. (A représentant une affinité non saturée.)

Les six affinités de ce noyau peuvent être saturées par six atomes mono-atomiques; ou toujours, en partie au moins, par une affinité appartenant à des éléments bi, tri ou tétratomiques. Dans ce dernier cas, les éléments polyatomiques entraîneront nécessairement

cette loi de symétrie, on arriverait à une série comprenant des substances qui diffèrent entre elles par nC^2H^2. On aurait :

C^2H^2	Acétylène.
C^4H^4	Inconnu.
C^6H^6	Benzine.
C^8H^8	Styrol.

Je donne ces rapprochements sans y attacher trop d'importance.

(1) Je ferai remarquer à cette occasion que l'on peut considérer comme *chaînes fermées,* dans le groupe des substances grasses, les hydrocarbures de la série de l'éthylène. On s'explique ainsi que l'éthylène soit le premier terme de cette série et que l'hydrocarbure CH^2 (méthylène) n'existe pas. En effet, on ne comprend guère que deux affinités appartenant au même atome de carbone puissent se combiner entre elles.

(2) Pour plus de clarté je présente à la fin de cette note un tableau donnant des formules graphiques pour la plupart des substances mentionnées. L'idée que ces formules sont destinées à exprimer est assez connue maintenant; il ne sera donc pas nécessaire d'insister. Je conserve la forme que j'avais adoptée en 1859, en exprimant pour la première fois mes vues sur la constitution atomique des molécules. Cette forme est d'ailleurs presque identique avec celle dont M. Wurtz s'est servi dans ses belles leçons de philosophie chimique. Elle me paraît préférable aux modifications proposées par MM. Loschmidt et Crum-Brown.

Je dois faire remarquer seulement que, pour la chaîne fermée C^6A^6, j'ai préféré conserver la ligne horizontale, et que j'ai représenté par des flèches les affinités (terminantes) qui sont censées se saturer mutuellement. Les points des deux premières formules indiquent les affinités non saturées.

d'autres atomes, et produiront ainsi une ou plusieurs *chaines latérales*, plus ou moins longues.

Examinons successivement ces différents cas.

I. *Éléments mono-atomiques.* — Les six affinités du noyau étant saturées par l'hydrogène, on aura la benzine. Dans celle-ci on peut remplacer l'hydrogène en partie ou en totalité par le chlore, le brome ou l'iode.

La théorie indique qu'il ne peut exister qu'une modification de la benzine monochlorée et pentachlorée, mais plusieurs modifications isomériques (probablementtrois) pour les benzines bi, tri et tétra-chlorées (*Fig.* 3, 4 et 5).

Dans ces produits de substitution le chlore se trouve en combinaison intime avec le carbone ; il est pour ainsi dire entouré de carbone ; ce qui explique la stabilité remarquable de ces substances. On sait, en effet, que si le chlore s'élimine facilement par voie de double échange lorsqu'il est en combinaison indirecte avec le carbone, il n'en est plus de même lorsqu'il est directement combiné à cet élément. Dans ce cas, l'élimination se fait encore assez facilement si c'est une affinité qui termine la chaîne des atomes de carbone par laquelle le chlore se trouve attiré, comme c'est le cas pour les chlorures des radicaux alcooliques ; elle se fait beaucoup plus difficilement si l'affinité qui sature le chlore se trouve pour ainsi dire dans l'intérieur de la chaîne.

II. *Éléments biatomiques.* — L'oxygène, en saturant une ou plusieurs affinités du groupe Є^6, se combine au carbone par une des deux affinités que possède l'atome. Il entraîne donc nécessairement d'autres atomes, dans le cas le plus simple, de l'hydrogène. Les produits, ainsi formés, peuvent être considérés comme contenant le groupe : ӨH à la place de l'hydrogène de la benzine. Ce sont, (*Fig.* 6, 7 et 8) :

$\text{Є}^6H^5(\text{Ө}H)$	$\text{Є}^6H^4(\text{Ө}H)^2$	$\text{Є}^6H^3(\text{Ө}H)^3$
Alcool phénique.	Acide oxyphénique.	Acide pyrogallique.

On pourrait, à la vérité, regarder ces corps comme appartenant au type de l'eau. On voit cependant qu'il doit exister entre eux et les alcools du groupe des substances grasses la même différence que celle qui a été mentionnée pour les corps chlorés correspondants. On ne peut donc pas s'étonner de ne pas retrouver dans ces prétendus « alcools aromatiques » toutes les propriétés qui caractérisent les alcools ordinaires.

Par l'influence des réactifs appropriés, on remplace le groupe ӨH par du chlore ; de l'alcool phénique on dérive ainsi un soi-disant chlorure, identique au produit de substitution de la benzine.

Comme dans la benzine même, on peut, dans ces substances oxygénées, remplacer par du chlore l'hydrogène qui s'y trouve en combinaison directe avec le carbone. Les produits de substitution ainsi formés possèdent la même stabilité caractéristique que nous avons mentionnée pour les dérivés chlorés de la benzine.

III. *Éléments tri-atomiques.* — L'azote, étant tri-atomique, se combine par l'une de ses trois affinités au groupe $Є^6$. Chaque atome d'azote doit donc entraîner deux atomes mono-atomiques. On aura, (*Fig.* 9, 10 et 11) :

$Є^6H^5(AzH^2)$ Amido-benzine. (Aniline.)	$Є^6H^4(AzH^2)^2$ Diamido-benzine.	$Є^6H^3(AzH^2)^3$ Triamido-benzine.

On voit de suite que ces bases sont à l'éthylamine et à l'éthylène-diamine exactement ce que les produits de substitution de la benzine sont aux chlorures des radicaux alcooliques. Il serait donc plus conforme aux analogies de regarder ces bases comme des substances amidées (analogues aux produits de substitution chlorés ou nitrés), que de les envisager comme appartenant au type de l'ammoniaque; c'est, d'ailleurs, ce qui a été proposé il y a assez longtemps déjà par M. Griess. Je n'insisterai pas pour le moment sur les avantages que présente cette manière de voir; elle explique, comme je me propose de le montrer à une autre occasion, beaucoup de propriétés de l'aniline qu'on n'a pas pu observer jusqu'à présent pour l'éthylamine et ses congénères.

Quant aux *dérivés nitrés* de la benzine, on pourrait les envisager de deux manières. On peut admettre que le groupe $AzΘ^2$ se trouve combiné au carbone par une affinité appartenant à l'oxygène; on pourrait admettre encore que la combinaison se fait par l'une des trois affinités de l'azote. La première de ces manières de voir est plus conforme aux idées actuelles; la seconde offre cependant beaucoup d'avantages, et j'avoue que, pour le moment, elle me paraît préférable. Je n'entrerai pas ici dans des détails qui entraîneraient des développements trop longs sur la constitution des oxydes de l'azote; je dirai seulement que l'on conçoit l'existence d'un groupe uniéquivalent $AzΘ^2$ possédant une affinité de l'azote non saturée, en admettant que les deux atomes d'oxygène se combinent à l'azote chacun par l'une des deux affinités que possède l'atome, tandis que les autres affinités des deux atomes d'oxygène se combinent entre elles (1).

(1) Les figures 31 et 32 du tableau rendent peut-être mieux encore cette pensée. Dans la figure 32 on a indiqué par les traits (—) les affinités qui sont censées

IV. *Eléments tétratomiques.* — Les dérivés de la benzine, ou plutôt du noyau C^6, dans lesquels une ou plusieurs affinités se trouvent combinées au carbone, méritent un examen plus approfondi.

1° *Homologues de la benzine.*— Chaque atome de carbone qui s'ajoute au noyau C^6 entraîne 3 atomes d'hydrogène. On aura des corps que l'on pourrait regarder comme les dérivés méthylés de la benzine. Ce sont les homologues connus depuis longtemps; à savoir (fig. 12, 13 et 14) :

C^6H^6	$= C^6H^6$	Benzine	
C^7H^8	$= C^6H^5(CH^3)$	Méthyle-benzine	= Toluol
C^8H^{10}	$= C^6H^4(CH^3)^2$	Diméthyle-benzine	= Xylol
C^9H^{12}	$= C^6H^3(CH^3)^3$	Triméthyle-benzine	= Cumol
$C^{10}H^{14}$	$= C^6H^2(CH^3)^4$	Tétraméthyle-benzine	= Cymol

Le travail remarquable de MM. Fittig et Tollens a bien démontré que c'est là la véritable constitution de ces hydrocarbures.

Pour trois de ces substances (xylol, cumol, cymol), on conçoit au point de vue théorique l'existence de plusieurs modifications isomériques, exactement comme c'est le cas pour les dérivés chlorés de la benzine. L'isomérie aura pour cause la différence dans la position relative des chaînes latérales (méthyle).

Une seconde catégorie de modifications isomériques se trouve indiquée aussi par la théorie. La chaîne latérale peut s'allonger; au premier atome de carbone, qui la constitue, peut s'ajouter un second, ou même plusieurs. Je citerai comme exemple l'éthyle-benzine, préparée par MM. Fittig et Tollens, qui est isomérique avec la diméthyle-benzine (xylol).

C^8H^{10}	$= C^6H^5(C^2H^5)$	Ethyle-benzine (fig. 15)
C^8H^{10}	$= C^6H^4(CH^3)^2$	Diméthyle-benzine (xylol)

On voit facilement que la diméthyle-benzine est à l'éthylbenzine à peu près ce que la diméthylamine est à l'éthylamine, et on ne peut donc pas s'étonner de voir que ces substances diffèrent même par leurs propriétés physiques (points d'ébullition, etc.) (1).

être en combinaison. Les points indiquent, comme toujours, les affinités encore disponibles.

(1) Qu'il me soit permis de faire ici une observation sur l'isomérie des alcools et sur la constitution probable des différentes espèces de pseudo-alcools qui ont attiré l'attention dans ces derniers temps.

Pour les alcools normaux on ne peut guère parler de l'existence d'un radical alcoolique dans l'autre. L'alcool propylique, par exemple, n'est ni l'alcool méthylo-éthylique, ni l'alcool éthylo-méthylique, ni l'alcool diméthylo-méthylique. On a autant de droit de le regarder comme l'un que de l'envisager comme l'autre; c'est l'alcool à trois atomes de carbone, l'alcool tritylique.

On conçoit cependant au point de vue de la théorie de l'atomicité l'existence

2° *Dérivés chlorés.* — En considérant d'un point de vue général les métamorphoses des substances aromatiques, on arrive à la conclusion que pour les corps qui contiennent un ou plusieurs atomes de carbone qui se sont ajoutés au noyau principal, la plupart des métamorphoses se font de préférence dans cette chaîne latérale. Les substitutions, cependant, ont lieu souvent dans la chaîne principale, et les substitutions par le groupe AzO^2 paraissent même de préférence se faire dans ce noyau.

Je me contenterai de quelques observations sur les dérivés chlorés, et je choisirai comme exemple les dérivés chlorés du toluol.

Pour le toluol monochloré on conçoit tout de suite l'existence de deux isomères. Que l'on suppose, d'un côté, 1 atome de chlore combiné au carbone du noyau C^6; que l'on admette, d'un autre côté, un corps isomère contenant le chlore en combinaison avec le carbone de la chaîne latérale (méthyle) : on aura, dans le premier cas, une substance douée de la stabilité qui caractérise les produits de substitution de la benzine; dans le second, au contraire, un corps qui échangera le chlore avec la même facilité que le font les dérivés chlorés des hydrocarbures du groupe des substances grasses.

On comprend dès lors l'existence d'un toluol monochloré stable comme la benzine monochloré, et d'une substance isomérique donnant des doubles échanges comme le chlorure de méthyle.

$$C^6H^4Cl(CH^3) \qquad C^6H^5(CH^2Cl)$$

Cette dernière modification doit évidemment se former par une métamorphose appropriée de l'alcool benzilique ; elle peut encore prendre naissance dans l'action directe du chlore sur le toluol. La première modification (stable) peut également s'obtenir quand le chlore réagit sur le toluol; elle doit pouvoir se préparer encore par l'action du chlorure de phosphore sur l'alcool cresylique.

d'une catégorie d'alcools dont la constitution devra être exprimée par les noms que je viens de citer. C'est cette catégorie d'alcools dont la sagacité de M. Kolbe a prévu l'existence. La différence entre ces alcools et l'alcool propylique normal est assez clairement rendue par les figures 27 et 28.

Il ne faut cependant pas confondre avec ce genre d'alcools isomériques les pseudo-alcools qui résultent de la réduction des acétones et qui se rattachent évidemment aux acétones mêmes (*fig.* 29 et 30).

Il ne faut pas confondre non plus les pseudo-alcools additionnels que M. Wurtz a dérivés des hydrocarbures; c'est une isomérie d'un ordre tout à fait différent. Je les envisage, avec M. Wurtz, comme formés par l'addition de deux systèmes atomiques, lesquels, tout en se réunissant pour former un système plus compliqué, ont conservé leur individualité, de sorte que les atomes dans la molécule complexe ne se trouvent pas dans leur état d'équilibre véritable, comme c'est le cas pour les alcools normaux.

L'une de ces modifications, celle qui contient le chlore dans la chaîne latérale, se comportera comme un chlorure de méthyle phénylé, et on sait, en effet, qu'en réagissant sur l'ammoniaque elle engendre trois bases, dont la première est isomérique avec la toluidine. L'isomérie de ces bases s'explique aisément : dans la toluidine l'azote se trouve en combinaison avec le carbone du noyau; dans la benzylamine, au contraire, il est combiné au carbone de la chaîne latérale.

Ajoutons que la théorie indique, à côté de ces deux isomères, un nombre assez considérable d'autres modifications également isomériques. Disons, de plus, que pour ces substances, comme pour beaucoup de cas analogues, il peut y avoir, pendant les expériences auxquelles on les soumet, transposition des atomes dans la molécule, de sorte qu'un corps donné se comporte dans de certaines réactions comme le ferait son isomère.

3° *Homologues de l'alcool phénique.* — Il ne sera guère nécessaire d'insister sur ces homologies; elles sont du même ordre que l'homologie des hydrocarbures Ɇ^nH^{2n-6}. Ainsi, l'alcool cresylique est à l'alcool phénique ce que le toluol est à la benzine. On peut le regarder comme l'alcool méthyle-phénique.

La créosote, le gaïacol, etc., ont probablement une constitution analogue. L'isomérie de l'alcool cresylique et de l'alcool benzylique se comprend aisément, comme on le verra par la suite.

4° *Groupe benzoïque.* — L'homologie du toluol et de la benzine s'explique par l'hypothèse que le carbone qui s'ajoute au noyau Ɇ^6 se trouve saturé par trois atomes d'hydrogène. Or, on peut admettre de même que les affinités de la chaîne latérale se trouvent saturées :

(*a*) Par les atomes Ɵ et H (ou Ɵ et Cl);

(*b*) Par deux atomes d'hydrogène et par une affinité appartenant à un atome d'oxygène, lequel entraînera alors nécessairement encore de l'hydrogène;

(*c*) Par un atome d'oxygène et par une affinité d'un second atome du même élément, qui devra entraîner encore un atome d'hydrogène ou, en général, un atome d'un élément monoatomique.

On aura ainsi :

(*a*) Ɇ^6H^5,ɆƟH — Hydrure de benzoyle (*fig.* 20);
Ɇ^6H^5,ɆƟCl — Chlorure de benzoyle.
(*b*) Ɇ^6H^5,$\text{Ɇ}H^2$ƟH — Alcool benzylique (*fig.* 18).
(*c*) Ɇ^6H^5,ɆƟƟH — Acide benzoïque (*fig.* 19).

On voit maintenant en quoi consiste l'isomérie entre l'alcool cres-

sylique et l'alcool benzylique. Dans le premier, le groupe OH se trouve dans la chaîne principale, et il y a donc deux chaînes latérales : OH et CH^3; dans le second, il n'y a qu'une seule chaîne latérale, et le groupe OH se trouve dans celle-ci.

Ajoutons que, d'après la théorie, il ne peut pas exister un acide homologue de l'acide benzoïque, ou un alcool réellement homologue de l'alcool benzylique contenant moins de 7 atomes de carbone dans la molécule.

5° *Acides oxybenzoïques*, etc. — A l'acide benzoïque se rattache un certain nombre d'acides qui n'en diffèrent que par un, deux ou trois atomes d'oxygène qu'ils contiennent en plus. On s'explique leur constitution en admettant qu'il y ait un, deux ou trois atomes d'hydrogène du noyau remplacé par le groupe OH. Ces acides sont donc à l'acide benzoïque ce que l'alcool phénique, l'acide oxyphénique et l'acide pyrogallique sont à la benzine.

(*Fig.* 19)	Ac. benzoïque	C^6H^5,CO^2H;	C^6H^5,H	Benzine.
(*Fig.* 21)	Ac. oxybenzoïque	$C^6H^4,(OH),CO^2H$;	C^6H^5OH	Alc. phénique.
(*Fig.* 22)	Ac. protocatéchique	$C^6H^3,(OH)^2,CO^2H$;	$C^6H^4(OH)^2$	Ac. oxyphénique.
(*Fig.* 23)	Ac. gallique	$C^6H^2,(OH)^3,CO^2H$;	$C^6H^3(OH)^3$	Ac. pyrogallique.

La décomposition des acides de la première série en corps de la seconde s'explique facilement; la chaîne latérale CO^2H se détache avec élimination d'acide carbonique; elle se trouve donc remplacée par de l'hydrogène.

Quant aux isomères de l'acide oxybenzoïque (ac. para-oxybenzoïque, ac. salicylique), on conçoit leur existence. C'est la différence de la position qu'occupe le groupe OH par rapport au groupe CO^2H, qui en est la cause. L'isomérie de l'acide paraoxybenzoïque et de l'acide oxybenzoïque est d'ailleurs analogue à celle qui existe entre l'acide nitrodracylique et l'acide nitrobenzoïque ordinaire, etc.

6° *Homologues de l'acide benzoïque.* — Si je parle des homologues de l'acide benzoïque, c'est seulement pour mentionner l'isomérie assez curieuse qui existe entre l'acide toluique et l'acide alphatoluique. Le premier est au toluol ce que l'acide benzoïque est à la benzine; il contient deux chaînes latérales : CO^2H et CH^3. Dans le second, le radical CH^3 est entré dans la chaîne latérale, qui s'est allongée pour devenir CH^2,CO,OH. On pourrait dire que l'acide toluique est de l'acide méthyle-phényle-formique; l'acide alphatoluique, au contraire, de l'acide phényle-acétique.

C^6H^4,CH^3,CO^2H	C^6H^5,CH^2,CO^2H
Acide toluique (*fig.* 24).	Acide alphatoluique (*fig.* 25).

L'acide alphatoluique est l'homologue de l'acide benzoïque, dans le même sens que l'acide acétique est l'homologue de l'acide formique. L'homologie entre l'acide toluique et l'acide benzoïque est d'un ordre tout différent; ces corps sont homologues comme le toluol et la benzine.

7° *Acides phtalique et téréphtalique.* — Lorsque la chaîne latérale de l'acide benzoïque (ЄΘ²H) se trouve deux fois en combinaison avec le noyau Є⁶, on a la formule des acides phtalique et téréphtalique.

$$Є^6H^4\left\{\begin{matrix}ЄΘ^2H\\ ЄΘ^2H\end{matrix}\right. = \text{Acide téréphtalique } (\textit{fig. } 26).$$

L'isomérie des deux acides s'explique peut-être par l'hypothèse que les deux chaînes latérales se trouvent dans des positions relatives différentes.

La théorie indique qu'il ne peut pas y avoir un acide homologue de l'acide téréphtalique contenant moins de huit atomes de carbone.

8° *Produits d'oxydation.*—J'ai fait remarquer plus haut que les métamorphoses des substances aromatiques se font souvent de préférence dans la chaîne latérale ou dans les chaînes latérales, quand il y en a plusieurs. Quelques phénomènes d'oxydation, que je vais mentionner en terminant, sont surtout curieux sous ce rapport.

La méthyle-benzine (toluol) et de même l'éthyle-benzine de M. Fittig, qui toutes deux ne contiennent qu'une chaîne latérale, donnent, par l'oxydation, de l'acide benzoïque, qui également ne contient qu'une chaîne latérale. La diméthyle-benzine (xylol), dans laquelle la chaîne latérale, méthyle, se trouve deux fois, donne naissance à de l'acide téréphtalique qui, lui aussi, contient deux fois la chaîne latérale ЄΘ²H. Peut-être pourrait-on obtenir, en oxydant la triméthyle-benzine (cumol), un acide tribasique, Є⁹H⁶Θ⁶, contenant trois fois la chaîne latérale ЄΘ²H.

On a constaté encore que l'acide alphatoluique, dans lequel nous avons admis une chaîne latérale seulement, s'oxyde facilement en donnant de l'acide benzoïque. Son isomère, l'acide toluique, donnera probablement, comme l'a déjà fait remarquer M. Fittig, de l'acide téréphtalique.

Je m'arrête ici, pour ne pas pousser trop loin ces spéculations. Les exemples que je viens de citer suffiront, j'espère, pour faire comprendre l'idée fondamentale; ils permettront d'appliquer facilement les mêmes principes aux autres substances aromatiques. Peut-être trouvera-t-on avec moi que ces idées expliquent les métamorphoses des corps en question, et les nombreux cas d'isomérie que l'on a déjà observés pour les substances aromatiques; peut-être l'application de

ces principes permettra-t-elle de prévoir de nouvelles métamorphoses et de nouveaux cas d'isomérie.

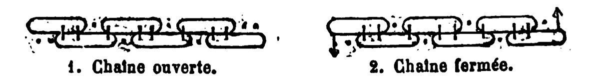
Qu'il me soit permis, en terminant, de faire une observation sur les formules rationnelles par lesquelles on pourrait représenter la composition des substances aromatiques et sur la nomenclature qu'il conviendrait de leur appliquer.

Il est vrai que les substances aromatiques présentent sous plusieurs rapports une grande analogie avec les substances grasses, mais on ne peut pas manquer d'être frappé du fait que sous beaucoup d'autres rapports elles en diffèrent notablement. Jusqu'à présent, les chimistes ont insisté surtout sur ces analogies; ce sont elles qu'on s'est efforcé d'exprimer par les noms et par les formules rationnelles. La théorie que je viens d'exposer insiste plutôt sur les différences, sans toutefois négliger les analogies qu'elle fait découler, au contraire, là où elles existent réellement, du principe même.

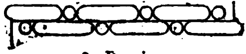
Peut-être serait-il bon d'appliquer les mêmes principes à la notation des formules, et, quand on a de nouveaux noms à créer, aux principes de la nomenclature.

Dans les formules on pourrait écrire, comme substitution, toutes les métamorphoses qui se font dans la chaîne principale (noyau); on pourrait se servir du principe de la notation typique pour les métamorphoses qui se font dans la chaîne latérale, lorsque celle-ci contient du carbone. C'est ce que l'on a tenté dans ce Mémoire pour plusieurs formules, en supprimant toutefois des formules typiques la forme triangulaire que la plupart des chimistes ont acceptée, en suivant l'exemple de Gerhardt, et que l'on ferait bien, selon moi, d'abandonner complétement à cause des nombreux inconvénients qu'elle entraîne.

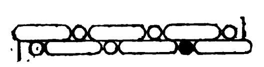
Je ne dirai rien sur les principes que l'on pourrait suivre en formant des noms. Il est toujours aisé de trouver des noms qui expriment une idée donnée, mais tant qu'on n'est pas d'accord sur les idées, il serait prématuré d'insister sur les noms.



1. Chaîne ouverte. 2. Chaîne fermée.



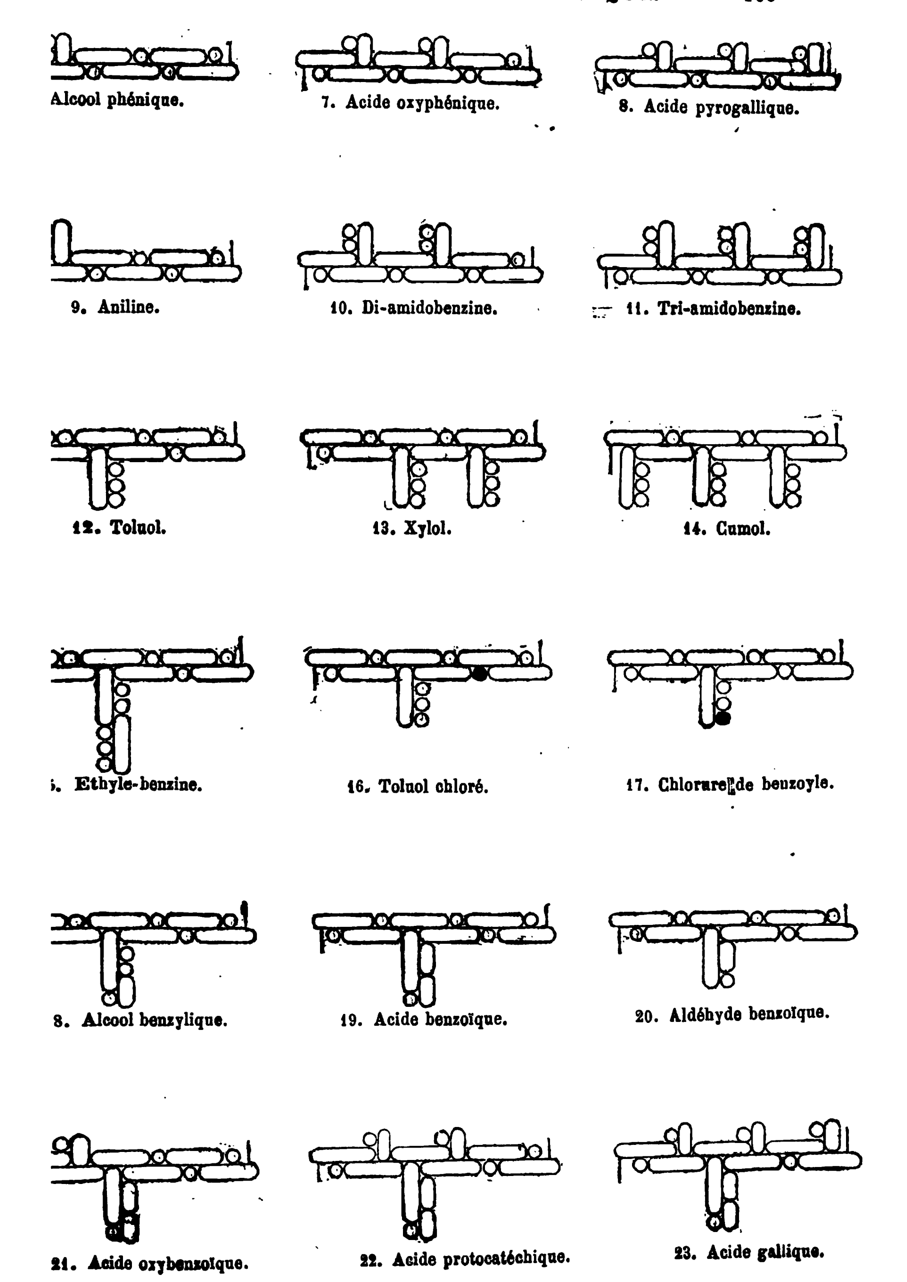
3. Benzine.



4. Benzine chlorée.



5. Benzine bi-chlorée.



Alcool phénique. — 7. Acide oxyphénique. — 8. Acide pyrogallique.

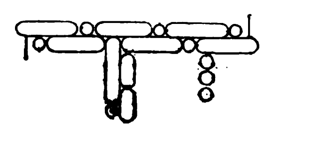
9. Aniline. — 10. Di-amidobenzine. — 11. Tri-amidobenzine.

12. Toluol. — 13. Xylol. — 14. Cumol.

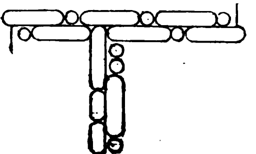
5. Ethyle-benzine. — 16. Toluol chloré. — 17. Chlorure de benzoyle.

8. Alcool benzylique. — 19. Acide benzoïque. — 20. Aldéhyde benzoïque.

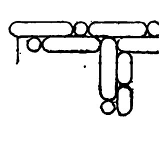
21. Acide oxybenzoïque. — 22. Acide protocatéchique. — 23. Acide gallique.



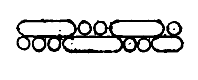
24. Acide toluique.



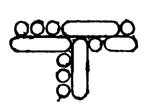
25. Acide alpha-toluique.



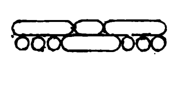
26. Acide téré[illegible]



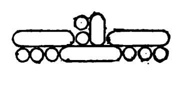
27. Alcool propylique.



28. Alcool méthyle-éthylique.



29. Acétone.



30. Alcool acétonique.

Analyses d'un bronze, d'une pierre ferrugineuse paraissant avoir taillée et d'un minerai de fer trouvés dans les cavernes à os[se]ments du Périgord, par **M. TERREIL.**

Les analyses qui suivent ont été faites sur un bronze, une pie[rre] ferrugineuse qui paraît avoir été taillée, et un minerai de fer trou[vés] par MM. Lartet et Christy, dans les cavernes à ossements du Périg[ord].

L'échantillon de bronze soumis à l'analyse a été trouvé dans la gr[otte] de Laugerie (Dordogne); il se présente sous une forme tout-à-fait i[rré]gulière, et ressemble à ces fragments métalliques qui s'échappent [des] creusets ou des moules au moment des coulées; il est recouvert d'[une] patine d'un demi-millimètre d'épaisseur environ, qui se sépare fac[ile]ment par le choc.

Cette patine, comme on le verra plus loin, possède une composit[ion] assez complexe.

Le bronze séparé de la patine a une densité égale à 8,159 à + 2[...] il a fourni à l'analyse la composition suivante :

Cuivre	85,98
Etain	12,64
Plomb	1,09
Zinc	0,51
Fer	traces
	100,22

Cet alliage est d'un gris jaunâtre, il ressemble beaucoup à l'anci[en] métal des cloches.

La patine qui recouvre le métal est verte à sa surface extérieure; sa partie interne est d'un rouge sombre qui rappelle la couleur du protoxyde de cuivre; soumise à l'action de la chaleur, elle dégage de l'eau, puis des vapeurs de chlorure de cuivre.

Cette patine a présenté à l'analyse la composition suivante :

Cuivre	57,27
Etain	8,40
Plomb	1,02
Zinc	0,46
Fer	1,61
Chaux	0,13
Chlore	5,35
Acide carbonique	4,25
Argile micacée	9,86
Eau	4,40
Oxygène	7,25 (?)
	100,00

La pierre ferrugineuse, qui paraît avoir été taillée et qu'on suppose avoir servi au tatouage, a été trouvée dans la grotte des Eyzies (Dordogne); elle est rouge et laisse des traces de même couleur lorsqu'on la frotte sur la peau ; sa forme est prismatique sans être régulière, sa surface porte des stries parallèles, comme si on l'avait limée ou grattée dans le sens de sa longueur.

A l'analyse, elle a présenté la composition suivante :

Peroxyde de fer	49,81
Alumine soluble dans les acides	11,15
Silice et argile micacée	34,57
Eau	4,45
	99,98

Le minerai de fer vient également de la grotte des Eyzies, il est d'un rouge brun foncé, son aspect est argileux; il est composé comme il suit :

Peroxyde de fer	67,77
Peroxyde de manganèse	1,00
Alumine	6,50
Chaux	3,12
Magnésie	0,65
Potasse	0,40
Sulfates et chlorures	traces
Acide phosphorique	2,28
Silice	14,00
Matières organiques	traces
Eau	4,78
	100,50

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Force cristallogénique, tableaux cristallisés, par M. Fréd. KUHLMANN (1).

Les molécules de même nature se groupent et forment les cristaux. M. Kuhlmann désigne la cause de cette tendance à cristalliser sous le nom de *force cristallogénique.*

Dans ses études sur la force cristallogénique, l'auteur est arrivé à créer sur verre, au moyen de diverses cristallisations, des effets analogues à ceux que produit la vapeur d'eau en se glaçant sur les vitres. Ces effets sont variables, et on peut, en modifiant les circonstances de leur dépôt, arriver à les obtenir presque à volonté.

Ces modifications sont :

1° La concentration plus ou moins grande des dissolutions;

2° Le mélange des dissolutions en proportions variables;

3° La nature chimique et la quantité des corps mis en suspension dans le liquide cristallisable;

4° La nature et la quantité de la matière gommeuse et gélatineuse ajoutée pour entraver la cristallisation.

Les effets sont des plus inattendus au point de vue de la variété et de la bizarrerie des *tableaux cristallisés :* « tantôt ce sont des étoiles analogues à celles que donne le moiré métallique, tantôt ce sont des arborisations semées d'étoiles, des guirlandes admirablement correctes, des dessins qui s'étendent gracieusement sur un fond semé de bouquets, etc., » et à cette curieuse végétation minérale on voit pousser des rameaux sur toute l'étendue de la surface qui lui est affectée, fût-elle de plusieurs mètres carrés!

Ces élégants tableaux peuvent être consolidés en employant des sels métalliques; on peut, par double décomposition, transformer les cristaux solubles en une matière insoluble qui conserve leur forme

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 577.

ıres, sulfures, etc.); après un lavage exécuté avec précaution dans iquide non remué, le dessin séché est verni et conservé.

ıns le même mémoire, M. Kuhlmann signale de nouveaux faits sur ristallisation du fer sous l'influence de vibrations, question qui t déjà été étudiée par Gay-Lussac.

l'occasion de cette partie de la communication, M. le général Mo- insiste sur la nécessité de tenir compte de la température dont ət ne serait pas moindre que celui de la vibration. Le général fait əl aux souvenirs de M. le maréchal Vaillant. Les anciens canonniers ient que le fer *gelait* et avaient l'habitude, après les froides nuits 'hiver, de ne jamais faire feu, ni même de se mettre en marche, nt d'avoir frappé à coup de masse les essieux à l'extrémité des ɜes dans le sens de leur longueur, pour les *dégeler*. En fait, il prouvé que pendant les hivers froids, le nombre de rails cassés bien plus considérable que dans les circonstances ordinaires.

ɩu point de vue de la vibration, M. le général Morin fait remarquer ə les hommes les plus compétents en cette matière, M. Arnoux, ad- nistrateur des Messageries générales, et M. Marcoux, directeur de :elier des Malles-Postes, tous deux anciens officiers d'artillerie, ιient reconnu qu'un parcours moyen de 70,000 kilomètres était à ı près la limite que la prudence prescrivait de ne pas dépasser avant faire travailler les essieux à la forge.

ɩais lorsque le fer était de bonne qualité, affiné et corroyé au ırbon de bois, l'altération ne se manifestait pas par son passage de at fibreux à l'état cristallin, mais par la rupture successive des fibres ɔosées aux plus grandes extensions.

ur le chlorophosphure d'azote et ses produits de décomposition,
par MM. GLADSTONE et HOLMES (1).

ʾour préparer le chlorophosphure d'azote, découvert par M. Gladstone, 1850, les auteurs emploient le procédé suivant : On mélange inti- ment le précipité blanc $AzHg^2H^2Cl$ avec du pentachlorure de ɔsphore, et on chauffe doucement le mélange dans un matras. Une ə réaction s'accomplit et donne naissance à du chlorophosphure ɀote mélangé à de la chlorophosphamide, du chlorure de mercure du chlorure d'ammonium. Ces deux dernières substances étant raites à l'aide de l'eau, on fait sécher le résidu et on l'épuise par ɦer, le chloroforme ou le sulfure de carbone. Ces dissolvants

(1) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. II, p. 225. Juin 1864.

abandonnent des cristaux prismatiques appartenant au type du prisme rhomboïdal droit et possédant une densité de 1,98. Le pouvoir réfringent de ces cristaux est = 0,316, nombre rapproché de celui (0,332) qu'on peut déduire du pouvoir réfringent de ses éléments.

Ces cristaux constituent le chlorophosphure d'azote. Pour l'analyser, on l'a dissous dans l'alcool après l'avoir séché à 100 degrés, et on a traité la solution par de l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Il s'est formé du chlorure et du deutazophosphate d'ammonium. On a précipité le chlore de la solution après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par l'évaporation. Après avoir séparé l'excès d'argent de la solution filtrée, on a fait bouillir la liqueur pendant quelques heures. L'acide deutazophosphorique s'est converti en acide phosphorique tribasique, qui a été dosé à l'aide des procédés ordinaires. Pour doser l'azote, on a décomposé la solution alcoolique du chlorophosphure par la soude pure, on a fait bouillir la liqueur avec un excès d'acide chlorhydrique et on a précipité l'ammoniaque par le chlorure de platine.

Les analyses qui ont été faites d'après cette méthode, et une détermination de densité de vapeur qui a donné le nombre 12,21 (moyenne), conduisent les auteurs à adopter, pour le chlorophosphure d'azote, la formule $Ph^3Az^3Cl^6$, triple de celle qui a été proposée par Laurent pour ce composé.

Acide deutazophosphorique ou pyrophosphodiamidique. — Ce corps résulte de l'action des alcalis ou de l'ammoniaque sur le chlorophosphure d'azote. On l'obtient en plus grande quantité par deux autres procédés : 1° en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide phosphorique anhydre (dans cette réaction, signalée par M. H. Schiff, on obtient une substance blanche soluble dans l'eau et dont la solution renferme de l'acide deutazophosphorique en abondance) ; 2° en traitant l'oxychlorure de phosphore par le gaz ammoniac. Si l'on arrête l'opération dès que l'oxychlorure est converti en une substance blanche solide, et qu'on ajoute de l'eau, on obtient une solution qui renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide deutazophosphorique, en partie à l'état de sels ammoniacaux. Neutralisée exactement par l'ammoniaque, cette solution donne avec les sels de zinc, de baryum, d'argent, des précipités de deutazophosphates.

L'acide deutazophosphorique constitue l'acide *pyrophosphodiadimique.*

$$Ph^2Az^2H^6\Theta^5 = \left.\begin{matrix} Ph\Theta \\ Ph\Theta \\ H^5 \end{matrix}\right\}\Theta^5 + 2H^3Az - 2H^2\Theta.$$

est bibasique. Les équations suivantes représentent ses divers modes e formation :

$$2(Ph^3Az^3Cl^6) + 15H^2O = 3(Ph^2Az^2H^6O^5) + 12HCl,$$
Chlorophosphure d'azote. — Acide pyrophospho-diamidique.

$$Ph^2O^6 + 2AzH^3 = Ph^2Az^2H^6O^5,$$
Ac. phosphorique anhydre. — Ac. pyrophospho-diamidique.

$$2PhCl^3O + 2AzH^3 + 3H^2O = Ph^2Az^2H^6O^5 + 6HCl.$$
Oxychlorure de phosphore. — Ac. pyrophospho-diamidique.

Acide azophosphorique ou pyrophosphamique $Ph^2AzH^5O^6$. — Cet acide end naissance lorsqu'on chauffe une solution d'acide pyrophospho-amidique. Il se précipite en combinaison avec l'oxyde ferrique ou xyde cuivrique, lorsqu'on chauffe une solution d'un pyrophospho-amidate alcalin avec une solution acide d'un sel ferrique ou cui-ique. L'azophosphate métallique est insoluble dans la liqueur cide.

L'acide pyrophosphamique représente de l'acide pyrophosphodiami-ique, plus 1 molécule d'eau, moins 1 molécule d'ammoniaque.

$$Ph^2Az^2H^6O^5 + H^2O - AzH^3 = Ph^2AzH^5O^6,$$
Acide pyrophospho-diamidique. — Acide pyrophosphamique.

u encore de l'acide pyrophosphorique plus une molécule d'ammo-iaque, moins une molécule d'eau

$$Ph^2H^4O^7 + AzH^3 - H^2O = Ph^2AzH^5O^6.$$
Acide pyrophosphorique. — Acide pyrophosphamique.

l est tribasique.

Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le platine, par M. C. CLAUS (1).

Sur l'osmium. Les résultats des études de l'auteur sur cet élément ont d'accord avec les travaux récents de MM. Frémy, Fritsche, Struve, lartius et Gibbs; ils diffèrent notablement de ceux publiés par Berze-ius. Cet illustre chimiste avait été obligé souvent de se contenter l'analogies et, après avoir écrit l'histoire de l'iridium en s'appuyant

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xc, p. 65. 1863. N° 18. — *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. v. — Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 121 (1861) et t. IV, p. 450 (1862).

sur un petit nombre d'analyses, il en avait déduit celle de l'osmium. Il admettait pour ce corps simple l'existence de cinq oxydes :

$$OsO — Os^2O^3 — OsO^2 — OsO^3 — OsO^4$$

et de quatre chlorures correspondant aux quatre premiers oxydes. De toutes ces combinaisons, l'acide osmique seul et un chlorure double

$$KCl,OsCl^2$$

ont été analysés. Nous ne suivrons pas l'auteur dans la discussion des causes qui ont pu induire Berzelius en erreur; nous nous contenterons d'exposer les résultats qu'il a obtenus :

I. *Protochlorure et protoxyde d'osmium.* Lorsqu'on fait réagir le chlore à une haute température sur l'osmium, il faut avoir soin que ce gaz soit parfaitement sec. Il faut déplacer tout l'air des appareils par le chlore, et chauffer ensuite doucement l'osmium, pour chasser une certaine quantité d'eau que l'osmium, réduit par l'hydrogène, renferme toujours.

On ne réussit d'ailleurs jamais à chasser cette eau d'une manière complète, et les dernières portions ne s'en vont qu'au moment où le chlore commence à attaquer le métal.

Les premières portions de chlorure formées sont colorées en vert par suite de la production d'une petite quantité d'un chlorure supérieur, mais aussitôt après, on voit se déposer près du métal un sublimé noir; plus tard encore, une poudre rouge va se condenser un peu plus loin. La réaction du chlore sur l'osmium s'arrête bientôt, le métal devenant plus compacte sous l'action de la chaleur.

On n'obtient un composé vert, analogue à celui décrit par Berzelius, qu'en opérant avec du chlore humide.

Le sublimé noir est du protochlore OsCl, et le sublimé rouge du perchlorure $OsCl^2$.

Le premier se dissout dans l'eau en la colorant en bleu violacé; le second colore l'eau en jaune. Leur mélange lui communique une couleur verte; mais du vert, la solution passe au pourpre, puis se décolore, avec mise en liberté d'acide osmique, d'acide chlorhydrique et d'un oxyde noir mélangé de protoxyde et de peroxyde. Le chlorure de potassium empêche cette décomposition.

Ce qui rend l'existence du protochlorure bleu d'osmium encore plus probable, c'est celle du protoxyde, obtenu par M. Claus en chauffant le sel

$$3(KO,SO^2) + OsO,2SO^2 + 5HO,$$

mélangé de carbonate de soude, dans un courant d'acide carbonique,

usqu'à décomposition, et en reprenant par l'eau. Ce protoxyde est gris et insoluble dans les acides.

M. Jacobi a obtenu le même oxyde en opérant d'une manière analogue avec le sulfite bleu anhydre de protoxyde d'osmium.

Il existe un hydrate de protoxyde d'un bleu noir, dont la formule probable est OsO,HO.

On l'obtient en chauffant, dans une atmosphère d'acide carbonique, le sulfite bleu avec une solution concentrée de potasse. Si cet oxyde est lavé rapidement, à l'abri de l'air, avec de l'eau chaude, et dissous immédiatement dans l'acide chlorhydrique, la solution obtenue est d'un bleu d'indigo. Elle passe rapidement au violet, au pourpre, puis au jaune, en s'oxydant à l'air, comme le ferait le protoxyde de fer.

Les corps réducteurs colorent en bleu le perchlorure et le sesquichlorure d'osmium.

Le sesquichlorure et les sels doubles sont réductibles par digestion avec l'alcool.

On ne connaît que deux sels oxygénés du protoxyde d'osmium, le sulfite double

$$3(KO,SO^2) + OsO,2SO^2 + 5HO$$

qui est blanc, et le sel jaune qu'on en dérive par l'action de l'acide chlorhydrique

$$3KCl + OsO,2SO^2,$$

puis le sulfite bleu OsO,SO^2 qui se produit par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide osmique.

Lorsqu'on traite par l'acide sulfureux une solution aqueuse d'acide osmique pas trop étendue, on voit la solution se colorer d'abord en jaune, par suite de la production de sulfite de peroxyde d'osmium et d'acide sulfurique. (Les sulfites des métaux du platine sont des combinaisons très-stables qui ne sont décomposées ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique, ni par les alcalis).

La couleur jaune vire au pourpre, puis au bleu indigo ; à ce moment la réaction est terminée. Pour isoler le sulfite bleu, on peut évaporer jusqu'à ce que le sel se sépare sous forme d'une masse gélatineuse qu'on peut recueillir sur un filtre et laver. On peut encore précipiter à chaud par le sulfate ou par le carbonate de soude. L'important est de bien laver le précipité, en ayant soin de maintenir le filtre toujours plein d'eau.

Il faut continuer le lavage pendant une semaine environ, puis exprimer et sécher rapidement.

Ainsi préparé, le sulfite forme une poudre bleue qui, à l'état sec, se

conserve sans s'oxyder. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique sans perdre d'acide sulfureux. Le chlorure de baryum ne trouble pas la solution à froid; mais à chaud, il se forme à la longue du sulfate de baryte et de l'acide osmique.

La chaleur le décompose en acide osmique, sulfure d'osmium et acide sulfureux; l'acide osmique et l'acide sulfureux régénèrent le sulfite bleu dans les parties froides du tube.

II. *Sesquichlorure et sesquioxyde.* Le sesquichlorure se trouve dans les sels roses de l'osmium, sels déjà signalés par plusieurs chimistes. Il paraît très-instable à l'état libre; les sels doubles qui le renferment sont eux-mêmes facilement décomposables. En faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide osmique renfermant beaucoup d'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu une liqueur rose qui, évaporée avec du sel ammoniac, a fourni une petite quantité d'un sel double bien cristallisé, renfermant

$$2(AzH^4Cl) + Os^2Cl^3.$$

Ce sel est analogue au sel de ruthénium

$$2(AzH^4Cl) + Ru^2Cl^3$$

beaucoup plus facile à obtenir, comme toutes les combinaisons du sesquichlorure de ruthénium.

En étudiant l'osman-osmiate de potasse, découvert par MM. Fritsche et Struve, M. Jacobi a reconnu que ce corps peut servir à la préparation d'un sel double du sesquichlorure osmique. En effet, l'acide chlorhydrique le décompose avec formation du composé

$$3\,KCl + Os^2Cl^3 + 6\,HO,$$

et de quelques autres produits. Le sel double de sesquichlorure osmique s'obtient en proportion notable, lorsqu'on opère de la manière suivante : On dissout une quantité suffisante de potasse dans une solution concentrée d'acide osmique; on ajoute de l'ammoniaque et on sature le mélange avec de l'acide chlorhydrique étendu; au moment où la solution passe du rouge brun au jaune, et avant que l'osman-osmiate de potasse ait commencé à se déposer. On évapore rapidement à sec au bain-marie. Le sel double se trouve au fond de la capsule, après que l'on a enlevé avec précaution les couches supérieures formées de sel ammoniac et de chlorure de potassium. On lave le sel rouge avec de l'eau à 0°, par petites parties.

La combinaison de chlorure de potassium et de sesquichlorure osmique renferme $3\,KCl + Os^2Cl^3 + 6\,HO$; effleuri, il contient seulement $3\,HO$. Il perd toute son eau à 150 ou 180°; cristallisé, il est d'un

»eau rouge foncé; effleuri, il devient rose. Il est très-soluble dans 'eau, et ses solutions concentrées sont d'un magnifique rouge cerise. l est très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il est facilement décomposable, et brunit surtout à chaud en laissant léposer un oxychlorure noir. Sa saveur est fortement astringente, avec ın arrière-goût sucré désagréable.

La potasse fournit dans sa solution un précipité brun rougeâtre d'hy-lrate de sesquioxydule partiellement soluble dans la potasse. Le car-»onate de potasse agit de même. L'ammoniaque précipite également 'hydrate brun et le redissout.

L'azotate d'argent précipite tout l'osmium; le précipité gris brun sale est soluble dans l'ammoniaque. L'acide tannique et l'alcool colo-rent les solutions, à chaud, en bleu ou en violet.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité de sulfure brun noir.

Le *sesquioxyde d'osmium* s'obtient en chauffant doucement le sel pré-cédent, ou le chlorure double $2(AzH^4Cl) + Os^2Cl^3 + 3\,HO$, avec du carbonate de soude dans une atmosphère d'acide carbonique, et en reprenant par l'eau. Le sesquioxyde est noir, anhydre et insoluble dans les acides. Il n'a pas été analysé.

III. *Perchlorure d'osmium et peroxyde.* Ces combinaisons ont été étu-diées par Berzelius. Le chlorure $OsCl^2$ s'obtient en même temps que le protochlorure bleu par l'action du chlore sur l'osmium; il est d'un rouge de minium.

Lorsque le sel double de chlorure de potassium et de perchlorure d'osmium, $KCl,OsCl^2$, est dissous dans beaucoup d'eau, la couleur jaune de la solution passe au vert, par suite d'un commencement de décom-position. L'ébullition accélère considérablement cette transformation, à la suite de laquelle tout l'osmium est transformé en oxyde d'osmium et acide osmique.

La potasse décolore la solution du sel double sans qu'il se forme de précipité à froid. A chaud, il se dépose un oxyde d'un bleu noir.

L'azotate d'argent donne, avec la solution du sel osmio-potassique, un précipité vert olive renfermant $AgCl,OsCl^2$. Anhydre, il est d'un vert grisâtre et insoluble. L'ammoniaque, en petite quantité, le colore en rouge et le rend soluble en formant le composé $AgCl,OsCl^2 + AzH^3$, qui est très-peu soluble.

L'auteur annonce encore l'existence de deux sels doubles,

$$AzH^4Cl + OsCl^2 \quad \text{et} \quad NaCl + OsCl^2 + 2\,HO,$$

tous deux cristallisables.

Le *peroxyde d'osmium*, OsO^2, s'obtient sous forme de fragments d'un rouge de cuivre, lorsqu'on calcine fortement, dans un creuset fermé, l'hydrate d'oxyde, préparé avec l'osmite de potasse.

L'hydrate, $OsO^2 + 2\,HO$, se précipite lorsqu'on chauffe le sel double de potassium avec de la potasse. Il renferme toujours un peu de potasse. Lorsqu'on traite une solution d'osmite de potasse par l'acide azotique étendu, on l'obtient plus pur. Il est noir et gélatineux. Lorsqu'on le calcine, il donne du peroxyde, et de l'acide osmique avec dégagement d'hydrogène et d'eau. Desséché, il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique, et insoluble dans les acides azotique et sulfurique sans oxydation.

IV. *Acide osmique.* Quoique nommé acide par tous les chimistes, ce corps ne possède aucune des propriétés des acides. Il n'agit pas sur les couleurs végétales et ne forme pas de sels. L'auteur pense que l'acide osmique ainsi que l'acide perruthénique appartiennent à une classe de corps qui sont aux acides ce que les peroxydes sont aux oxydes basiques. Il les met en parallèle avec les peroxydes benzoïque et acétique de M. Brodie.

L'acide osmique peut être chassé en grande partie d'une solution concentrée de potasse par l'ébullition. L'autre partie se transforme d'abord en osmite de potasse et oxygène, puis, par une ébullition prolongée, en acide osmique, peroxyde d'osmium et potasse libre. Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution concentrée de potasse, additionnée d'hydrate d'oxyde osmique, on voit l'acide osmique distiller avant que la potasse soit saturée de chlore par la seule chaleur due à la réaction.

L'acide perruthénique se comporte de même.

Lorsqu'on ajoute de la potasse en fragments dans une solution d'acide osmique, on voit la liqueur rougir au contact de l'alcali par suite de la formation d'osmite de potasse. A la longue, tout l'acide osmique est ainsi transformé en acide osmieux. La potasse agit, dans ce cas, comme les acides sur les peroxydes des métaux basiques. Ces faits portent l'auteur à proposer de changer les noms d'acides osmique et osmieux, en acides perosmique OsO^4 et osmique OsO^3, comme rappelant mieux les analogies.

L'acide perosmique est un des agents oxydants les plus énergiques. Il brûle complétement l'ammoniaque, en se réduisant en peroxyde OsO^2. Ce peroxyde s'unit à une partie de l'ammoniaque non détruite et forme avec elle une base. S'il y a de la potasse en présence, il se produit l'osman-osmiate de potasse $AzOs^2O^4,KO$.

L'acide perosmique s'obtient tout à fait pur en solution concentrée t même en beaux cristaux, en redistillant les produits distillés de attaque de l'osmiure d'iridium par l'eau régale, d'abord seuls, et n en recueillant le premier tiers, puis en saturant ce liquide par un lcali et en en distillant encore le premier tiers. Ces opérations peuent être faites sans danger, pourvu qu'on ait à sa portée une solution 'hydrogène sulfuré. Quant à l'acide osman-osmique, l'auteur pense u'il renferme

$$AzOs^2O^4.$$

V. *Bases osmiques*. Lorsqu'on traite par un grand excès d'ammoiaque une solution de chlorure de potassium et de perchlorure osmiue, on obtient une solution de la base $AzH^3,OsO^2 + HO$. Cette même ase se produit lorsqu'on traite à chaud par l'ammoniaque une soluion d'acide perosmique. C'est le corps que Berzelius avait appelé *smium sesquioxydule-ammoniaque*. Il forme un précipité brun noir, un eu soluble dans l'ammoniaque quand il est humide, et dont les soluions peuvent être évaporées au bain-marie. Il est biacide, faiblement asique ; il se dissout dans la potasse ; la solution potassique se décomose à l'ébullition en donnant un précipité noir qui renferme encore le l'ammoniaque. Il attire faiblement l'acide carbonique de l'air. Il se dissout lentement dans les acides ; les solutions sont brunes et précipitables par les alcalis. A l'évaporation, elles laissent un sel basique qui se décompose par l'eau en sel neutre soluble et en sel plus basique.

Le chlorure paraît renfermer

$$AzH^3Os,Cl^2 + x\,HO.$$

L'auteur considère la combinaison d'osmiate et de chlorhydrate d'ammoniaque de M. Frémy, comme le chlorure d'une *osmio-biammiaque*

$$(2\,AzH^3)O,Cl + 2\,HO.$$

L'oxyde d'argent transforme ce chlorure en une base énergique, jaune quand elle est en solution, très-facilement décomposable, surtout par oxydation.

Recherches sur l'yttria, par M. O. POPP (1).

L'auteur s'était proposé de trouver un procédé de séparation de l'yttria, de la terbine et de l'erbine. Il résulterait de son travail que ces deux dernières bases n'existent pas.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 179. [Nouv. sér., t. LV.] Août 1864.

En employant les différentes méthodes indiquées par M. Mosander, savoir : la précipitation fractionnée des solutions d'yttria par l'ammoniaque, le traitement fractionné de l'oxalate d'yttria par les acides, la précipitation partielle d'une solution acide d'yttria par l'oxalate de potasse, il a toujours obtenu des oxydes dont les premières portions sont d'un jaune foncé après calcination et dont les portions suivantes sont d'une teinte plus claire. Les premières représentent l'erbine et les secondes, la terbine de M. Mosander. Les dernières parties, l'yttria pure, suivant M. Mosander, renfermant toujours des alcalis, de la chaux et des sels basiques, doivent être purifiées par précipitation avec de l'ammoniaque ne contenant pas d'acide carbonique. A l'état de pureté, l'yttria n'est jamais blanche, mais d'un blanc légèrement jaunâtre, et son sulfate n'est pas efflorescent. Quant à la terbine, il est facile, par de nouvelles précipitations fractionnées, de la séparer en une portion plus colorée, l'erbine, et une autre moins colorée, l'yttria.

M. Berlin (1) est d'ailleurs arrivé à la même conclusion, et il faut en conséquence, rayer le terbium de la liste des corps simples.

L'étude comparée de l'erbine et des oxydes de la cérite a montré que l'erbine se confond avec ces oxydes.

Elle a fourni le précipité jaune d'oxyde céroso-cérique lorsqu'on a traité ses solutions par la potasse et le chlore. Elle a donné également au spectroscope les raies caractéristiques du didyme.

La présence des oxydes de la cérite dans l'yttria s'explique par l'imperfection de la méthode de séparation par le sulfate de potasse. L'insolubilité des sulfates doubles de cérium et de didyme n'est pas absolue, mais dépend des circonstances de température, de concentration, etc.

L'auteur pense avoir trouvé un meilleur procédé pour purifier l'yttria : d'après lui, il faut transformer d'abord l'oxyde de cérium en sesquioxyde, puis traiter la solution par le carbonate de baryte, qui ne précipite pas l'yttria, mais bien les peroxydes de cérium et de didyme.

L'yttria, ainsi séparée, et récemment précipitée, constitue une masse ressemblant à l'hydrate d'alumine; elle est d'un blanc pur; lorsqu'elle devient rosée à la dessiccation, c'est qu'elle renferme du cérium. Calcinée, elle devient d'un blanc jaunâtre. L'hydrate renferme à peu près $YO,2HO$.

L'yttria est une base énergique qui chasse l'ammoniaque des sels

(1) *Forhandlinger med de Skandinavisk Naturforskeres attende Möde i Kjöbenhavn*, 1860.

ammoniacaux à l'ébullition; ses propriétés la rapprochent beaucoup de la magnésie.

Les sels d'yttria hydratés ont tous une couleur rose marquée, qui leur appartient en propre. Les solutions d'yttria, placées entre le prisme du spectroscope et une flamme de gaz brillante, donnent cinq raies noires tout à fait différentes de celles du didyme. De ces raies l'une est située dans le violet extrême, l'autre dans l'extrême rouge.

L'auteur a déterminé le poids atomique de l'yttria en employant pour cela le sulfate qui se sépare lorsqu'on fait bouillir la solution de sulfate d'yttria. Ce sulfate a été précipité par l'acide oxalique avec neutralisation consécutive de l'acide libre par l'ammoniaque, et finalement calcination de l'oxalate. Quatre déterminations ayant varié de 42,04 à 42,008, ont donné en moyenne, pour l'yttria, l'équivalent 42,015 ou en nombre rond 42, soit 34 pour l'yttrium, en admettant pour l'yttria la formule YO.

Yttrium. Ce métal s'obtient en traitant par le sodium le chlorure double d'ammonium et d'yttrium. Il forme une poudre noire qui devient plus claire par la dessiccation en s'oxydant légèrement à l'air. Sec, il ne s'oxyde plus. L'eau n'agit que très-lentement sur lui à froid, plus rapidement à chaud, en le transformant en oxyde. Les acides étendus le dissolvent facilement avec dégagement d'hydrogène. La potasse caustique ne l'attaque pas à froid, difficilement à chaud.

Sur une feuille de platine, il brûle avec éclat.

Sulfure d'yttrium, YS. Le sulfure n'a pu être obtenu à peu près pur, qu'en faisant passer un courant d'hydrogène et de sulfure de carbone secs sur de l'yttria chauffée au rouge; encore renfermait-il un peu de carbonate.

Il est d'un vert jaunâtre, insoluble dans l'eau, et se transforme partiellement au contact de l'eau en hydrate d'yttria et hydrogène sulfuré.

Le *chlorure d'yttrium*, desséché au bain-marie et cristallisé dans l'alcool, renferme YCl + 6HO. Il est déliquescent. Le chlorure anhydre ne peut pas être obtenu par l'évaporation du sel hydraté, pas plus que par calcination de l'yttria dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique. Dans ces derniers cas, on a toujours obtenu un oxychlorure insoluble dans l'eau 2YO,YCl.

On a obtenu le chlorure anhydre en calcinant l'oxyde mélangé de charbon dans un courant de chlore, ou bien en chauffant le chlorure double d'ammonium et d'yttrium jusqu'à volatilisation totale du sel ammoniac. Le chlorure d'yttrium forme une masse cristallisée translucide, très-déliquescente. Il n'est pas volatil. Il se combine avec le bi-

chlorure de mercure pour former le sel cristallisé $YCl + 2HgCl + 6HO$, soluble dans l'alcool.

L'*iodure* s'obtient cristallisé en dissolvant l'yttria dans l'acide iodhydrique et en évaporant au-dessus de l'acide sulfurique. Il est déliquescent et soluble dans l'alcool.

L'auteur décrit encore le *fluorure*, le *fluosilicate*, le *ferrocyanure*, un *ferrocyanure yttriopotassique* $2(KCy)FeCy + 2YCy,FeCy$, le *sulfate* $2(YO,SO^3) + 5HO$, qui se précipite sous forme de poudre cristalline lorsqu'on chauffe sa solution, un *sulfate* d'yttria et de *potasse*, le *séléniate* qui est très-soluble à toutes les températures, l'*azotate* $YO,AzO^5 + 3HO$, le *carbonate*, $YO,CO^2 + 3HO$, le *phosphate* $3YO,PhO^5 + 5HO$, l'*arséniate*, le *chromate*, le *chlorate*, l'*acétate* $YO,C^4H^3O^3 + 2HO$, l'*oxalate* $C^4O^6,2YO + 6HO$, l'*oxalate yttriopotassique*, $C^4O^6KO,YO + 6HO$, deux *citrates*, l'un tribasique, avec 7HO ou 14HO, l'autre bibasique, avec 8HO, des *tartrates* $C^8H^4O^{10},2YO + 8HO$, et $C^8H^5O^{11},YO$, le *butyrate*, qui est cristallisable et contient 2HO, et enfin le *succinate*, qui forme une poudre cristalline, insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque, soluble dans les acides étendus; sa formule est $C^8H^4O^6,2YO + 3HO$.

Recherches sur le cérium, par M. R. HERMANN (1).

M. Rammelsberg ayant publié un travail (2) sur le cérium dont les résultats ne s'accordent pas avec ceux trouvés antérieurement par l'auteur, en 1843, ce dernier a entrepris de nouvelles recherches relatives aux oxydes de cérium.

Sesquioxyde de cérium. — Le sesquioxyde de cérium se forme par la calcination, au contact de l'air, d'un mélange de sulfate céroso-cérique et de carbonate de soude; on obtient ainsi 58,785 p. % d'oxyde Ce^2O^3. D'un autre côté, 100 parties du même sel fournissent, après dissolution dans l'acide sulfurique et calcination, une quantité de sulfate correspondant à 54,881 de protoxyde de cérium; il s'ensuit que 100 parties de protoxyde correspondent à 107,11 parties de sesquioxyde de cérium; ces chiffres s'accordent bien avec l'équivalent 46 du cérium ($H = 1$).

L'acide sulfurique concentré décompose en partie cet oxyde, en donnant un sulfate céroso-cérique, de composition variable.

Le sesquioxyde de cérium se forme encore par l'action de la chaleur

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CXII, p. 113. (1864.) N° 10.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 6 (1860).

ır l'oxalate céreux, en présence de l'air. M. Rammelsberg avait admis ıe, dans ce cas, il se forme l'oxyde

$$CeO,Ce^2O^3.$$

Peroxyde de cérium (*Ceriumsuperoxydul*). — L'auteur avait obtenu au-·efois, par la calcination de l'azotate céreux, un oxyde supérieur au esquioxyde, et ayant pour composition

$$2Ce^2O^3,CeO^2.$$

Celui-ci se forme aussi par la calcination du sesquioxyde dans un courant d'oxygène, tandis que M. Rammelsberg admet que dans ce cas il se produit un oxyde

$$(CeO)^2(Ce^2O^3)^5.$$

L'auteur attribue cette manière de voir à ce que M. Rammelsberg a envisagé comme de l'oxyde céroso-cérique le sesquioxyde obtenu par la calcination de l'oxalate. La densité de ce peroxyde de cérium est égale à 5,759, tandis que celle du sesquioxyde est égale à 6,0. L'acide sulfurique décompose le peroxyde de cérium en dégageant de l'oxygène et en donnant un mélange de sulfates céreux et cérique.

Le sesquioxyde de cérium, traité par l'acide sulfurique, fournit un mélange de sulfate rouge et de sulfate jaune en proportions variables, en même temps il se dégage de l'oxygène. Ces deux sulfates cristallisent séparément.

Sulfate rouge. — Ce sel, cristallisant en prismes hexagonaux, ressemble au bichromate de potasse. Les premières analyses de ce sel avaient conduit l'auteur à lui assigner la formule simple

$$Ce^2O^3,3SO^3 + 9HO.$$

M. Marignac l'a considéré comme renfermant de l'oxyde céreux, et M. Rammelsberg lui assigne la formule

$$3(CeO,SO^3) + Ce^2O^3,3SO^3 + 18HO.$$

es nouvelles analyses de l'auteur l'ont conduit à la formule

$$2(CeO,3SO^3) + Ce^2O^3,3SO^3 + 27HO,$$

'nt les nombres s'accordent mieux avec ceux de M. Rammelsberg que formule donnée par ce chimiste.

Sulfate jaune. — Ce sel, qui se dépose des eaux-mères du précédent, istallise confusément. M. Rammelsberg lui attribue la formule

$$CeO,SO^3 + Ce^2O^3,3SO^3 + 8HO,$$

l'auteur, la suivante :

$$2(CeO)^2(SO^3)^3 + 3(Ce^2O^3,3SO^3) + 42HO.$$

Ce sel n'a probablement pas une composition constante.

Sulfate céroso-cérique basique. — Ce sel se forme par l'action de l'eau sur le sulfate acide; sa couleur ressemble à celle du soufre précipité. La composition de ce sel varie avec celle du sulfate acide, qui lui a donné naissance.

M. Marignac a trouvé pour ce sel la formule

$$3(CeO,SO^3) + 2Ce^2O^3,SO^3 + 7HO,$$

et M. Rammelsberg, cette autre

$$2(CeO,SO^3) + 2Ce^2O^3,SO^3 + 6HO.$$

L'auteur a obtenu, avec le sulfate rouge et avec le sulfate jaune, un sel basique ayant pour formule

$$4(CeO,SO^3) + (Ce^2O^3)^3(SO^3)^2 + 12HO,$$

et, avec le sulfate céroso-cérique renfermant CeO,Ce^2O^3, un autre sel

$$3(CeO,SO^3) + (CeO)^3,(SO^3)^2 + 5HO.$$

Sulfate céreux. — Le sulfate céreux se combine avec différentes proportions d'eau. MM. Otto et Beringer ont décrit un sulfate

$$2(CeO,SO^3) + 3HO.$$

Lorsqu'on traite par fort peu d'eau le sulfate céreux calciné, qui est plus soluble à froid qu'à chaud, on obtient, en élevant peu à peu la température, quatre sels différents, renfermant :

$$3(CeO,SO^3) + 5HO$$
$$CeO,SO^3 + 2HO$$
$$3(CeO,SO^3) + 8HO$$
$$CeO,SO^3 + 3HO$$

Une fois qu'un cristal d'un de ces sels s'est formé dans une solution tous ceux qui se forment ensuite ont la même composition, à moins qu'on ne décante les eaux-mères, auquel cas il peut se former des cristaux de composition différente.

Le sel à 5/3 d'équivalents d'eau forme des prismes groupés en faisceaux; exposés à l'air, ces cristaux perdent leur transparence et absorbent de l'eau.

Le sel à 2 équivalents d'eau forme des prismes rhomboïdaux groupés de même en faisceaux; exposés à l'air, ils perdent leur transparence.

Le sel à 8/3 d'eau est celui qui se produit le plus fréquemment; il forme des prismes rhomboïdaux gros et courts, ne s'altérant pas à l'air. Sa composition correspond à celle du sulfate de didyme à 8/3 d'é

quivalents d'eau, mais il en diffère par la forme cristalline; ce dernier sel, en effet, cristallise dans le système monoclinique.

Le sel à 3HO a été souvent observé, notamment par M. Czudnowicz; il se présente en prismes à 6 pans surmontés d'une pyramide; il est inaltérable à l'air.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyses de divers minéraux de Suède et de Norwége, par M. J. A. MICHAELSON (1).

Radiolithe de Brewig, rose, fibreuse. Dureté, 5. Densité, 2,22.

Silice	47,73
Alumine	26,04
Peroxyde de fer	0,53
Chaux	2,22
Soude	13,37
Potasse	0,40
Eau	10,24
	100,55

Cette analyse s'accorde avec la composition de la mésotype.

Scheffe rite de Langbanshytta. Nouvelle variété de pyroxène accompagnant la rhodonite, d'un brun rouge, fusible en verre noir. Dureté, 5,6. Densité, 3,39.

		Oxygène.	
Silice	52,31	»	27,17
Chaux	19,09	5,45	13,48
Magnésie	10,86	4,34	
Prot. de manganèse	10,46	2,14	
Prot. de fer	1,63	0,36	
Peroxyde de fer	3,97	1,19	
Perte au feu	0,60		

Hédyphane de Langbanshytta. Blanc grisâtre, translucide. Dureté, 4. Densité, 5,46.

Chlore	3,06
Acide phosphorique	3,19
Acide arsénique	28,51
Oxyde de plomb	57,45
Chaux	10,50

Ce qui répond à la formule :

$$3(PbO,CaO)^3(PhO^5,AsO^5) + PbCl.$$

(1) *Oefvers. af. K. Vet. Akademiens Foerhandlingar*, 1862, p. 505. — *Journal für praktische Chemie*, t. xc, p. 106. 1863. N° 18.

Bragite de Hella, près Arendal. Ressemblant à la tyrite, d'un gris brun métallique. Dureté, 4,5. Densité, 5,40.

		Oxygène.	
Acide hyponiobique	48,10	9,54	9,92
Zircone	1,45	0,38	
Yttria	32,71	6,08	8,72
Oxydes de la cérine	7,43	1,08	
Protoxyde d'urane	4,95	0,58	
Protoxyde de fer	1,37	0,30	
Protoxyde de manganèse	0,11	0,02	
Chaux	1,82	0,51	
Magnésie	0,39	0,15	
Oxyde de plomb	0,09		
Eau	1,03		
	99,45		

Ces rapports se rapprochent beaucoup de ceux trouvés pour la tyri[te]

$3RO,Nb^2O^3$.

Minéral d'Aaroe, près Brewig, accompagnant la mélinophane et re semblant à l'orthite. Densité, 3,44. Dureté plus grande que celle de fluorine; amorphe, paraît se rapprocher de l'erdmannite de Blom trand.

Silice	29,21
Protoxyde de cérium	9,79
Oxyde de lanthane et de didyme	15,60
Yttria	1,63
Glucine	4,27
Alumine	2,81
Zircone	5,44
Peroxyde de fer	6,42
Chaux	14,93
Magnésie	0,45
Soude	2,45
Eau	5,50
	98,5

CHIMIE ANALYTIQUE.

Réaction très-sensible du fer, par M. J. NATANSON (1).

Les plus petites traces de sels de peroxyde de fer ne donnant pl de réaction sensible avec le sulfocyanure de potassium, peuvent êt

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 246. [Nouv. sér., t. LI Mai 1864.

s en évidence en agitant la liqueur additionnée de sulfocyanure un peu d'éther. L'éther se colore en rose.

tte réaction peut servir pour déceler le fer dans des liqueurs co- s en jaune, comme le chlorure de platine. Elle a permis égale- t de trouver du fer dans un acide sulfurique, où tous les autres édés n'avaient pu révéler l'existence de ce métal.

Analyse chimique d'une ancienne statue de Bouddha, par M. DAVID FORBES (1).

tte statue a été trouvée par MM. Turnbull et Harris dans les ruines grand temple, découvert à Sooltangunge, sur le Gange, en creu- le sol pour la construction d'une station de chemin de fer (Great India railway).

. statue est haute de $2^{m},3$ et pèse environ 1000 kilogrammes. Il rès-probable qu'elle appartient à la première période du boudd- ie et que son existence remonte à environ 2500 ans.

le a été coulée sur un noyau et, circonstance assez remarquable démontre que la métallurgie du fer remonte à une assez haute quité, les bras ont été renforcés par l'introduction de barres er.

statue paraît avoir été burinée après la coulée, et les fentes nombreuses qu'elle présentait ont été dissimulées avec art en y oduisant des pièces métalliques à l'extérieur. La densité du métal trouvée égale à 8,29 à 15° centigr. L'analyse a démontré l'ab- ce complète d'étain, de zinc, de plomb, d'antimoine et de bismuth, donné les résultats suivants :

Cuivre	91,502
Fer	7,591
Argent	0,021
Or	0,005
Nickel et manganèse	traces.
Arsenic	0,079
Soufre	0,510
Scories insolubles	0,292
	100,000

(1) *Chemical News*, t. XI, p. 1 (1865).

Sur la recherche de l'alumine par l'acide carminique, et sur l'action de quelques réactifs sur les carminates, par **M. C. LUCKOW** (1).

La dissolution de cochenille ou d'acide carminique a la propriété de colorer en carmin une liqueur contenant de l'alumine; lorsqu'on acidifie cette liqueur, elle devient orange. L'auteur s'est servi de cette réaction pour faire des recherches analytiques sur l'alumine. Voici les résultats qu'il a obtenus. Le carbonate de soude ne précipite l'alumine qu'imparfaitement; en présence d'un sel ammoniacal, cette précipitation est plus complète. Lorsque l'on emploie le bicarbonate de soude au lieu du carbonate, la précipitation est presque totale. La précipitation par le carbonate d'ammoniaque à froid est d'autant plus complète qu'elle se fait avec plus de lenteur. Le précipité, par les bicarbonates, est moins volumineux que par celui qui est fourni par les carbonates neutres, et se lave par conséquent plus facilement.

La précipitation de l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ou par l'ammoniaque est complète, si on a fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur soit redevenue neutre. La liqueur filtrée ne manifeste pas, avec l'acide carminique, la réaction caractéristique de l'alumine.

La précipitation à froid par l'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium est d'autant plus complète que l'on attend plus longtemps et que l'excès d'ammoniaque est plus faible, ou l'excès de sulfure plus considérable.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution alcaline d'alumine, la précipitation de cette base est presque complète.

En faisant bouillir une solution alcaline d'alumine avec du chlorure d'ammonium jusqu'à ce que la réaction ne soit plus alcaline, on détermine une précipitation complète de l'alumine.

Les carminates alcalins sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; leur solution est d'un rouge violet. Les carminates alcalino-terreux sont presque insolubles; leur solution est d'un rouge carmin.

Les carminates sont décomposés par les acides en donnant une solution orangée que l'ébullition n'altère pas. La solution de carminate d'alumine, telle qu'on l'obtient par l'addition d'une teinture de cochenille à une solution neutre d'alumine exempte de fer, possède une belle couleur carmin qui passe au violet par son contact avec l'air, surtout à chaud; si la solution est acide, ce virage n'a pas lieu; lorsque

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xc, p. 300. 1863. N° 23.

cide libre est de l'acide tartrique ou de l'acide citrique, on obtient, bout de quelque temps, un dépôt rouge, pulvérulent, formé problement de carminate d'alumine ; ce dépôt est très-peu soluble dans au, insoluble dans l'alcool, mais soluble dans les acides et dans les calis.

Les carminates de fer forment des précipités d'un violet foncé (*sels rreux*) ou bruns (*sels ferriques*), peu solubles dans l'eau ; les acides rts les décomposent ainsi que les alcalis concentrés.

Les carminates de zinc, de nickel, de cobalt et de manganèse sont resque insolubles ; leur couleur est d'un carmin violacé.

Les sels de plomb et de cuivre sont insolubles et d'un violet foncé.

Lorsqu'on ajoute une solution de cochenille à un sel stanneux, on btient une coloration violette qui devient carmin foncé si l'on agite a solution à l'air, ou mieux avec de l'eau de chlore.

Le carminate d'argent est peu stable.

Dosage volumétrique de l'acide tannique et de l'acide gallique, ainsi que du fer, du manganèse, etc., par **M. M. MITTENZWEI** (1).

La propriété que possèdent les tannins d'absorber l'oxygène, en présence des alcalis, a conduit l'auteur à une méthode de dosage de ces substances ; cette méthode consiste à absorber, dans un espace clos, l'oxygène par la solution alcaline, et à mesurer la quantité de gaz absorbé par la quantité de liquide que cette absorption peut faire rentrer dans l'espace clos ; 1 gramme d'acide tannique absorbe 175 centimètres cubes d'oxygène ; $0^{gr},700$ d'acide gallique en absorbent le même volume. L'acide gallique absorbe l'oxygène beaucoup plus rapidement que le tannin. L'auteur se fonde là-dessus pour doser approximativement les deux acides l'un en présence de l'autre.

Il vaut mieux, dans le cas d'un mélange, absorber d'abord le tannin par une membrane animale, puis doser l'acide gallique, et, sur une autre portion, observer l'absorption totale ; la différence indiquera la quantité de chaque acide.

On peut ainsi doser le tannin dans le cuir, ainsi que dans les différentes écorces. L'auteur a établi sur le même principe une méthode de dosage du fer, du manganèse, de l'indigo.

Pour le dosage du fer, on ramène l'oxyde au minimum, on le précipite par un alcali dans un flacon hermétiquement clos, puis, après agitation, on laisse rentrer de l'eau dans le flacon, autant qu'en nécessite

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CXI, p. 81. 1864. N° 2.

l'absorption d'oxygène, en ayant soin que le niveau du liquide soit le même dans le vase où se fait l'absorption et dans le vase où plonge le tube de communication (la communication peut être interceptée par une pince à caoutchouc). La quantité d'oxygène absorbée donne la quantité de fer renfermée dans la liqueur.

Le manganèse peut se doser de même; néanmoins, l'auteur n'a pas déterminé exactement à quel degré d'oxydation est amené le protoxyde de manganèse dans ces circonstances.

Quant au dosage de l'indigo, l'auteur recommande de réduire l'indigo par un alcali et un sel ferreux, de recouvrir le tout d'une couche d'huile de pétrole, puis de prendre un volume connu de cette solution et d'observer, comme ci-dessus, la quantité d'oxygène que ce volume peut absorber. 1 gramme d'indigo exige, pour passer de l'état d'indigo blanc à l'état d'indigo bleu, 45^{cc},7 de gaz oxygène à 20° et à la pression normale.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la synthèse des carbures d'hydrogène de la série benzoïque, par MM. B. TOLLENS et R. FITTIG (1).

Méthyle-phényle $C^7H^8 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\ CH^3\end{matrix}\right\}$. — Pour préparer ce composé, on a employé la méthode dont M. Wurtz s'est servi pour la préparation des radicaux mixtes alcooliques. On a chauffé au bain-marie avec du sodium un mélange en proportions équivalentes d'iodure de méthyle et de monobromobenzine

$$C^6H^5Br,$$

délayé dans l'éther pur. Les parties volatiles étaient condensées à l'aide d'un réfrigérant de Liebig ascendant, et refluaient sans cesse dans le ballon. La réaction terminée, on a distillé. L'éther a passé d'abord, et la plus grande partie du liquide restant à distiller entre 108 et 116°. Par des rectifications sur un morceau de sodium, on a obtenu un liquide bouillant à 111°, d'une densité de 0,881 à 5°.

Ce corps ressemble en tout point au toluène extrait du goudron de houille. Traité par l'acide azotique monohydraté, il donne du nitrotoluol bouillant de 222 à 223°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 303. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1863.

. Deville place le point d'ébullition de ce corps à 225°, M. Wilson à 225 degrés, M. E. Kopp à 230°.

té par l'étain et l'acide chlorhydrique, d'après le procédé indiqué I. Wilbrand et Beilstein, ce nitrotoluol a donné du chlorhydrate ıidine, d'où l'on a extrait de la toluidine identique avec la toluiécouverte par MM. Muspratt et Hofmann.

me le toluène, le méthyle-phényle donne de l'acide benzoïque 'on l'oxyde par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. ıt donc conclure à l'identité des deux carbures d'hydrogène : le e et le méthyle-phényle.

le-phényle $C^8H^{10} = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$. — Ce corps a été obtenu par l'action ium sur un mélange de bromobenzine et de bromure d'éthyle s dans l'éther. C'est un liquide incolore, mobile, bouillant

ide azotique concentré le convertit en nitréthyle-phényle bouil- 233°, et que l'étain et l'acide chlorhydrique convertissent en ıse.

ide sulfurique fumant le convertit en un acide

$$C^8H^{10}SO^3.$$

:lange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique le trans- en un acide différent de l'acide benzoïque, et qui paraît être ıue avec l'acide toluique de Noad.

ıle-phényle $C^{11}H^{16} = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\}$. — On l'a obtenu par l'action du ı sur un mélange de bromobenzine et de bromure d'amyle ı de benzine. Il bout à 195°. Densité à 12° + 0,859. L'acide azo- concentré le convertit en un corps nitré

$$C^{11}H^{15}AzO^2.$$

ısomérie des aldéhydes avec les oxydes des radicaux des alcools diatomiques, par M. CARIUS (1).

ıqu'on chauffe le bromure d'éthylène avec de l'eau à 150 ou 160°, les tubes scellés, il se forme de l'acide bromhydrique et de l'al- e qui se convertit en partie en une substance résineuse.

$$C^2H^4Br^2 + H^2O = C^2H^4O + 2HBr.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 172. [Nouv. sér., t. LV.] 864.

Pour séparer l'aldéhyde de la liqueur aqueuse et acide, on agite celle-ci avec de l'éther, on distille et on dirige dans la liqueur éthérée un courant de gaz ammoniac : l'aldéhyde se sépare à l'état de cristaux d'aldéhyde-ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe du bromure d'éthylène avec deux à trois fois son volume d'alcool absolu, pendant plusieurs heures, entre 150 et 170°, le liquide se sépare, après le refroidissement, en deux couches : la couche supérieure est une solution aqueuse contenant de l'alcool en excès, de l'aldéhyde et quelques traces d'acide bromhydrique : la couche inférieure est un mélange de bromure d'éthyle, d'aldéhyde, d'éther et d'alcool :

$$\text{Ɵ}^2H^4Br^2 + 2\left[\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ}\right] = 2BrH + \text{Ɵ}^2H^4\text{Θ} + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^5\\\text{Ɵ}^2H^5\end{matrix}\right\}\text{Θ},$$

$$BrH + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ} = \text{Ɵ}^2H^5Br + H^2\text{Θ}.$$

Ainsi que M. Geuther l'a déjà indiqué, il se forme de l'acétal, lorsqu'on chauffe le bromure d'éthylène avec un excès d'alcool. Une partie de l'aldéhyde formée se convertit en acétal,

$$\text{Ɵ}^2H^4\text{Θ} + 2\left[\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ}\right] = \left.\begin{matrix}(\text{Ɵ}^2H^5)^2\\\text{Ɵ}^2H^4\end{matrix}\right\}\text{Θ}^2 + H^2\text{Θ}.$$

Enfin le bromure d'éthylidène, que MM. Wurtz et Frapolli ont obtenu en décomposant l'aldéhyde par le perbromure de phosphore, se convertit en son isomère, le bromure d'éthylène, lorsqu'on le chauffe. Pour opérer cette transformation, on chauffe à 180°, dans des tubes scellés, le mélange de bromure d'éthylidène et d'oxychlorure de phosphore, tel qu'on l'obtient en dirigeant des vapeurs d'aldéhyde dans du perbromure de phosphore refroidi. En ajoutant de l'eau au mélange après le refroidissement, et en lavant à la potasse faible ce qui reste après la décomposition de l'oxybromure, on obtient un liquide bouillant de 125 à 130°, et qui présente la composition et les propriétés du bromure d'éthylène, à cela près qu'il ne se solidifie pas à 5°.

Nouveau cas d'éthérification, par **M. A. WANKLYN** (1).

Il y a quelques années, MM. Frankland et Wanklyn ont montré que l'iodure d'éthyle, chauffé avec de l'eau à 150°, donne de l'acide iodhydrique et de l'éther. Une réaction semblable s'accomplit à 100° lorsqu'on chauffe la rosaniline avec l'iodure d'éthyle et l'alcool. Il se forme

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. II, p. 367. Octobre 1864.

de l'iodure d'éthyl-rosaniline (violet d'Hofmann) et de l'éther ordinaire. On peut expliquer la réaction de la manière suivante :

Des trois molécules d'acide iodhydrique qui résultent de la réaction de trois molécules d'iodure d'éthyle sur une molécule de rosaniline, l'une sature l'éthyl-rosaniline, et les deux autres réagissent sur l'alcool,

$$2HI + 2C^2H^6O = 2HI + H^2O + (C^2H^5)^2O \text{ (1)};$$

on peut encore supposer que la production de l'éther a lieu directement,

$$C^2H^4I + C^2H^6O = HI + (C^2H^5)^2O.$$

Sur la diéthylsulfane, par **M. A. von ŒFELE** (2).

Lorsqu'on traite le monosulfure d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2$ par l'acide azotique fumant, il s'accomplit, même à froid, une réaction très-vive.

Pour faire l'expérience, il est convenable de laisser tomber le sulfure d'éthyle goutte à goutte dans l'acide azotique placé dans une cornue dont le col est incliné en haut. Le dégagement de chaleur est si considérable qu'il est inutile de chauffer. Il se forme à peine une trace d'acide sulfurique, et l'on obtient finalement une liqueur acide, laquelle, évaporée au bain-marie, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. On purifie cette substance par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Elle constitue la *diélhysulfane* $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S^2O^4}]$. Elle correspond à la diphénylsulfane $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S^2O^4}]$ (3), ou sulfobenzide. On peut l'envisager comme de l'acide sulfurique $[\mathbf{S^2O^4}]O^2$ (3)

(1) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 86. [Nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

(3) L'auteur considère ces corps comme des combinaisons du soufre hexatomique :

Acide sulfurique anhydre	$\overset{VI}{S^2}O^6$
Diéthylsulfane	$\overset{VI}{S^2}\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\O^4\end{matrix}\right.$
Diphénylsulfane	$\overset{VI}{S^2}\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5)^2\\O^4\end{matrix}\right.$.

Il n'est point établi que le soufre soit hexatomique dans l'acide sulfurique

$$\mathbf{SO}^3,$$

c'est-à-dire que les six unités d'affinité qui résident dans

$$\mathbf{O}^3$$

dont les équivalents d'oxygène, situés en dehors du radical, ont été remplacés par des groupes éthyliques

$$[S^2O^4]\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right. .$$

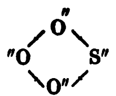
La diéthysulfane se dissout dans 6,4 parties d'eau à 16°. Elle est assez soluble dans l'alcool et s'en dépose sous forme de tables minces et larges. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Ils fondent à 70°, et la masse fondue se solidifie à 50°.

La diéthysulfane bout à 248° et distille sans altération. L'iode, l'acide iodhydrique, le perchlorure de phosphore, le zinc-éthyle n'exercent aucune action sur ce corps. L'hydrogène naissant le convertit en monosulfure d'éthyle.

soient saturées par

$$S.$$

Il est possible, en effet, que les atomes de l'oxygène et du soufre, diatomiques les uns et les autres, forment une chaîne ou plutôt un anneau où chaque atome échange avec son voisin une seule unité, comme le montre la figure suivante (A. Wurtz, *Leçons de Philosophie chimique*, p. 197) :



Les deux atomes d'oxygène qui sont directement en rapport avec le soufre sont plus fortement unis à cet élément que le troisième. C'est ce qu'on exprime en disant que l'acide sulfurique est une combinaison de

$$O$$

et de

$$SO^2,$$

comme l'indique la formule

$$[SO^2]''O.$$

Le troisième atome d'oxygène est en rapport direct avec les deux autres atomes d'oxygène dans chacun desquels il sature une affinité. Ces deux affinités peuvent être saturées aussi par deux groupes éthyliques ou phényliques, ou par du chlore. On a alors les composés suivants :

Dichlorure de sulfuryle

$$Cl - \overset{''}{O} - \overset{''}{S} - \overset{''}{O} - Cl.$$

Diéthylure de sulfuryle

$$C^2H^5 - \overset{''}{O} - \overset{''}{S} - \overset{''}{O} - C^2H^5.$$

Diphénylure de sulfuryle

$$C^6H^5 - \overset{''}{O} - \overset{''}{S} - \overset{''}{O} - C^6H^5.$$

A. W.

ır la réduction des corps nitrés par l'étain et l'acide chlorhydrique, par M. F. BEILSTEIN (1).

Lorsqu'on mélange 1 molécule *d'acide nitrosalicylique* avec 6 atomes étain en grenailles et que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique assez ıncentré, il se produit une vive réaction. La liqueur qui surnage ştain après la réaction, traitée par l'hydrogène sulfuré et évaporée, urnit des cristaux de *chlorhydrate d'acide amidosalicylique.*

$$€^7H^5(AzΘ^2)Θ^3 + 6Sn + 6HCl = €^7H^5(AzH^2)Θ^3 + 2H^2Θ + SnCl.$$

Le *dinitrotoluène* est réduit d'une manière analogue et fournit du *lorhydrate de toluylène-diamine.*

Il en est de même de l'*acide picrique,* qui est transformé en chlorhy-ate de *picramine;* ce dernier cristallise en combinaison avec du otochlorure d'étain :

$$€^6H^3(AzH^2)^3,3HCl + 2SnCl.$$

On peut conclure de ces faits que l'action du mélange d'étain et ıcide chlorhydrique sur les corps nitrés est très-énergique et va ¡qu'au remplacement total de $AzΘ^2$ par AzH^2. Il n'en est pas de ȷme de l'hydrogène sulfuré, qui agit moins énergiquement.

L'étain et l'acide chlorhydrique peuvent être employés pour réduire ıs les corps nitrés, tandis que la limaille de fer et l'acide acétique sont d'un usage commode que dans le cas où le produit formé est e base volatile.

Sur le bromure de cyanacétyle et le cyanure de bromacétyle, par M. H. HUEBNER (2).

On a préparé du bromure d'acétyle en faisant réagir du bromure phosphore $PhBr^3$ sur de l'acide acétique cristallisable. Le bromure cétyle bout à 81°. On l'a enfermé avec du brome dans des tubes llés qui ont été chauffés de 120 à 140 degrés. Le bromure bromé ıt de 149 à 150 degrés. C'est un liquide visqueux, jaunâtre, très-sta-, inattaquable par le sodium, et dont la vapeur attaque énergique-ınt le liége et le caoutchouc.

On a fait réagir le bromure de bromacétyle sur une quantité équi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 242. [Nouv. sér., t. LIV.] ı 1864.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 66. [Nouv. sér., t. LV.] ıllet 1864.

valente de cyanure d'argent. Pour modérer la réaction, on a ajouté du chloroforme, et après avoir scellé les tubes, on a chauffé à 100°. Au bout d'une heure, on a épuisé par l'éther bouillant. La liqueur éthérée a déposé deux produits : d'abord de longues aiguilles blanches peu solubles, puis de grandes tables transparentes et très-solubles. Il est très-facile de séparer ces deux produits, en raison de leur inégale solubilité dans l'alcool ou dans le chloroforme.

Les aiguilles peu solubles peuvent être obtenues sous forme de petits cristaux presque cubiques appartenant au système du prisme à base carrée, lorsqu'on les fait cristalliser dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique cristallisable. Ces cristaux constituent le bromure de cyanacétyle

$$C^2H^2(CAz)O,Br.$$

Sous l'influence de la potasse, ce bromure donne du bromure de potassium, dégage de l'ammoniaque et fournit des acides qui sont, d'après M. Kolbe, l'acide cyanacétique et l'acide malonique.

Les cristaux, très-solubles dans l'éther ou le chloroforme, appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

Ils constituent le cyanure de bromacétyle

$$C^2H^2BrO,Cy.$$

Ce corps fond de 77 à 79°. Fondu, il se maintient quelquefois liquide à 20°. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'eau. Il se décompose à l'air humide. Lorsqu'on le fait bouillir avec les alcalis, l'eau ou l'alcool, il donne de l'acide cyanhydrique et de l'acide bromacétique ou de l'éther bromacétique.

Cyanure de valéryle C^6H^3O,Cy. — On l'a obtenu en faisant réagir chlorure de valéryle sur le cyanure d'argent à 110°.

Le cyanure de valéryle a été distillé sur le chlorure d'argent formé en même temps. Il bout de 145 à 150°. Au contact de l'eau il se décompose lentement, et par l'action de la potasse rapidement, en cyanure de potassium et en valérate.

Recherches sur les amides complexes, par M. Hugo SCHIFF (1).

[Suite.]

L'aldéhyde acrylique (acroléïne) agit sur l'aniline à froid en donnant de l'eau, et un liquide dense qui, lavé avec de l'eau et de l'acide

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 562 (1864), et *Bulletin de la Soc. chim.*, 2e sér., t. II, p. 456.

acétique dilué, se change en une matière résineuse inodore peu soluble qui est la diallylidène-diphénamide.

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}(C^3H^4)''\\(C^3H^4)''\\2(C^6H^5)'\end{array}\right. = C^{18}H^{18}Az^2$$

formée d'après l'équation donnée dans la note précédente. La base précipite les bichlorures de mercure et de platine; le dernier de ces précipités est un peu soluble dans l'alcool et a pour composition

$$C^{18}H^{18}Az^2,HPtCl^2.$$

Cette amide, chauffée avec un peu d'aniline à 150°, donne naissance à une masse résineuse rouge.

Les aldéhydes agissent sur l'éthylaniline dans les mêmes circonstances que sur l'aniline. Ainsi avec l'aldéhyde œnanthique on obtient un liquide jaune qui brunit au-dessus de 100° et qui distille entre 215 et 220°. Cette substance est l'œnanthylidène-diéthyle-diphénamide

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}(C^7H^{14})''\\2(C^6H^5)'\\2(C^2H^5)'\end{array}\right.$$

matière qui ne se combine ni aux acides ni aux chlorures métalliques. Le produit de l'action de l'essence d'amandes amères, le toluène-diéthyle-diphénamide

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}(C^7H^8)''\\2(C^6H^5)'\\2(C^2H^5)'\end{array}\right. = C^{23}H^{26}Az^2$$

est un liquide dense qui ne distille pas sans décomposition. La solution alcoolique, traitée par l'acide chlorhydrique, précipite en jaune par le chlorure de platine, en blanc par le bichlorure de mercure. Le chloroplatinate a pour composition

$$C^{23}H^{26}Az^2,HCl,PtCl^2.$$

L'iodure d'allyle, mélangé à l'aniline, s'échauffe, au bout de quelques minutes, au-dessus de 100°, et l'on obtient une masse cristalline qui est l'iodure d'allylaniline formé par l'union directe des matières employées. Ce sel, décomposé par la potasse, donne l'allylaniline

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^5\\C^3H^5\\H\end{array}\right. = C^9H^{11}Az.$$

Cette nouvelle base organique est liquide, possède l'aspect de l'aniline, une saveur brûlante, une odeur d'aniline et de géranium; elle bout vers 209°. Elle est peu soluble dans l'eau, elle donne avec les acides

des sels cristallisés. Cette base est attaquée par les aldéhydes; avec l'aldéhyde œnanthique on obtient l'œnanthylidène-diallyle-diphénamide

$$Az^2\begin{cases}(\text{C}^7H^{14})'' \\ 2(\text{C}^6H^5)' \\ 2(\text{C}^3H^5)'\end{cases} = \text{C}^{25}H^{34}Az^2$$

liquide jaune doué d'une odeur de géranium, d'une saveur amère, bouillant au-dessus de 230° en se décomposant partiellement, et ne se combinant ni aux acides ni aux chlorures métalliques.

Sur la matière colorante rouge du bois de Brésil, par MM. BOLLEY et GREIFF (1).

M. Chevreul a isolé le premier le principe colorant du bois de Brésil (*coesalpina echinata*) la brésiline, sous forme de cristaux jaunâtres.

On admet généralement, mais sans que la chose soit tout à fait démontrée, que les bois de Sapan, de Nicaragua, de Fernambouc, de Sainte-Marthe et de Brésilette renferment également la brésiline.

L'isolement et la purification de ce principe colorant ne laissent pas que de présenter quelques difficultés.

Les extraits aqueux de ces bois, lorsqu'ils restent longtemps abandonnés au contact de l'air, déposent quelquefois une matière rouge cristalline qui, séchée, présente l'éclat métallique du laiton.

M. Bolley ayant reçu une certaine quantité d'un pareil dépôt de M. Schlumberger, de Bâle, a constaté qu'il n'était autre chose que de la brésiline impure.

Pour en isoler le principe colorant pur, le mieux est de traiter par l'alcool absolu, de filtrer et d'évaporer à chaud à l'abri de l'air et de la lumière. On obtient des cristaux d'un jaune d'ambre, qui sont la brésiline. Leur forme est hexagonale (rhomboèdre) ou klinorhombique (prismes rhombiques obliques, courts), ce que leur cristallisation imparfaite ne permet pas de reconnaître d'une manière décisive.

Les cristaux minces (de 1 à 2 millimètres) sont d'un jaune clair, ceux plus épais (de 5 à 6 millimètres) sont d'un jaune brunâtre.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse est un peu plus rougeâtre que la solution alcoolique.

La moindre trace d'ammoniaque produit une coloration rouge car-

(1) Bolley. *Schweiz. Polyt. Zeitschr.* 1864, t. IX, p. 134.

min très-intense. Les solutions des alcalis fixes et l'eau de baryte se comportent de même. Il a été impossible d'obtenir des combinaisons cristallines avec les alcalis.

La solution alcoolique de brésiline, abandonnée longtemps à elle-même ou évaporée très-lentement, dépose, outre les cristaux jaunes plus volumineux, des paillettes d'une nuance vert cantharide, mais les auteurs n'en ont point obtenu des quantités suffisantes pour les étudier. Ils ont seulement constaté qu'elles dégagent de l'ammoniaque sous l'influence de la potasse caustique, ce qui rend probable qu'elles prennent naissance sous l'influence de l'ammoniaque (combinée probablement à celle de l'oxygène).

. Les cristaux de brésiline ne perdent point d'eau à 100°; chauffés à 130° — 140°, ils commencent à se décomposer.

Leur composition est la suivante (1) :

	Calcul.	Expérience I.	Expérience II.	Moyenne.
C 44 = 264	66,66	66,61	66,60	66,605
H 20 = 20	5,04	5,10	4,90	5,000
O 14 = 112	»	»	»	28,395
396				

En dissolvant les cristaux obtenus par cristallisation dans l'alcool absolu, dans de l'aldéhyde ou dans de l'alcool hydraté ordinaire et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, on obtient souvent une masse cristalline formée de petites aiguilles enchevêtrées qui, lorsqu'elles sont tout à fait pures, ne présentent que la teinte jaune faible ou jaune d'or, mais qui, encore impures, possèdent un éclat métallique doré.

Les cristaux appartiennent au système monoclinique et sont de la brésiline avec 3 atomes d'eau de cristallisation.

$$C^{44}H^{23}O^{17} = C^{44}H^{20}O^{14} + 3HO.$$

L'eau constitue 6,61 p. % des cristaux et se dégage à une température de 80-90° centigrades, en même temps que les cristaux brunissent.

Cette combinaison est la seule qui permette jusqu'ici de déterminer l'équivalent de la brésiline. Des essais, en vue d'obtenir des produits de substitution, sont restés sans résultats. On a obtenu à la vérité un produit cristallin sulfuré incolore en dissolvant la brésiline dans une

(1) M. Bolley, dans ses formules, fait encore usage des équivalents.

solution de bisulfite de soude, mais les résultats de l'analyse ne conduisent qu'à des formules peu probables.

On a quelquefois admis l'identité des principes colorants du bois de Brésil et du bois de campêche; elle n'existe réellement pas, mais on observe néanmoins une relation intéressante entre la brésiline et l'hématoxyline. En effet :

Brésiline	$C^{44}H^{20}O^{14}$
Hématoxyline	$C^{32}H^{14}O^{12}$
Alcool phénylique	$C^{12}H^{6}O^{2}$

ce qui vient à l'appui du rôle que l'alcool phénylique jouerait d'après cela dans la brésiline, c'est ce qu'on observe en faisant réagir l'acide azotique sur ces corps. L'hématoxyline ne fournit, d'après M. Erdmann, que de l'acide oxalique, tandis que la brésiline, d'après les expériences de M. Chevreul, confirmées par celles de MM. Bolley et Greiff, donne naissance à de l'acide picrique.

Sur les matières colorantes jaunes des lichens, par MM. BOLLEY et KINKELIN (1).

M. Stein ayant examiné un lichen jaune des murailles, *Parmelia parietina*, qui avait été conservé pendant une année, en a retiré une matière colorante jaune, la chrysopicrine, qui se rapproche par sa composition de l'acide chrysophanique, mais qui en diffère par ses propriétés (2).

D'un autre côté, MM. Moeller et Strecker (3) ont retiré d'un lichen de Norwége, *Cetraria vulpina* (*Syn. Evernia vulpina*), une matière colorante jaune à laquelle ils ont donné le nom d'acide vulpique, tandis que MM. Bolley et Kinkelin avaient isolé de la même *Evernia vulpina*, mais recueillie dans les Alpes, le principe jaune.

Une étude comparative de ces deux dernières matières colorantes jaunes a démontré leur identité. Les propriétés de l'acide vulpique sont les suivantes, d'après le résultat des expériences faites sur le lichen des Alpes.

Sa formule est :

$$C^{38}H^{14}O^{10} \text{ (équiv.) ou } \text{Ꞓ}^{19}H^{14}\text{Ꝋ}^{5} \text{ (nouv. notation).}$$

(1) Bolley. *Schweiz. Polyt. Zeitschr.* 1864, t. IX, p. 134.

(2) Stein. *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 100.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 56, et *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 183.

est très-peu soluble dans l'eau même bouillante; il se dissout dans partics d'alcool à 90 p. $^0/_0$ à 17° et dans 88,3 parties d'alcool bouillt; après le refroidissement, 286 parties d'alcool retiennent encore artie d'acide vulpique en dissolution.

l est soluble dans l'éther et dans le chloroforme, fond à 110° et ırnit à 120° un sublimé jaune en petites paillettes. En faisant bouillir ;ide vulpique avec l'eau de baryte, les auteurs n'ont pu constater la mation d'esprit de bois (peut-être parce que la quantité de substance r laquelle ils opéraient, était trop petite), mais, par contre, ils ont servé la production de gouttelettes huileuses, d'une odeur d'essence mandes amères, quoiqu'elles n'aient point présenté les caractères l'acide hydrocyanique.

'ar l'évaporation lente d'une solution alcoolique d'acide vulpique, Born, de Francfort, avait obtenu des cristaux assez volumineux, nt l'apparence d'octaèdres rhombiques, ressemblant au soufre cris-isé d'une solution dans le sulfure de carbone. Mais l'examen attentif ces cristaux fit reconnaître qu'ils n'étaient point des octaèdres et artenaient au système klinorombique.

IM. Bolley et Kinkelin, en comparant les propriétés de l'acide vulue avec celles de la chrysopicrine de M. Stein, ont été conduits à nettre l'identité de ces substances. En effet, mêmes conditions de soilité (entre autres dans le sulfure de carbone), même saveur amère, ibilité et sublimation à une température élevée; la chrysopicrine 'acide vulpique se dissolvent dans les solutions aqueuses alcalines c une nuance jaune d'or qui ne s'altère pas à l'air; les deux ne cipitent pas l'acétate de plomb, mais le sous-acétate en jaune; les ıx se colorent en jaune plus foncé avec le perchlorure de fer; les ıx ne réduisent pas la solution cuivrique alcaline.

'acide sulfurique concentré dissout la chrysopicrine en rouge foncé en apparence sans altération, si l'on a évité tout échauffement. cide vulpique devient également rouge au contact de l'acide sulfuıe, mais la solution est rouge brun et l'addition d'eau la ramène au ne pâle.

a solution alcaline de chrysopicrine est peu à peu décolorée par ıalgame de sodium, et l'on peut ensuite précipiter une matière ne verdâtre qui, dans la solution alcoolique, colore le chlorure rique en bleu.

lême réaction avec l'acide vulpique, mais le chlorure ferrique est oré en vert.

Par l'ébullition avec le chlorure de chaux, la chrysopicrine fournit

10 p. $^0/_0$ de son poids d'une huile ayant l'odeur d'amandes amères et en outre une résine amorphe d'un beau rouge. Cette dernière, d'après M. Stein, est facilement soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide vulpique présente absolument les mêmes phénomènes, on obtient aussi 10,2 p. $^0/_0$ d'huile, mais d'après M. Kinkelin le corps rouge est difficilement soluble dans l'alcool et l'éther.

On voit que les propriétés et les réactions de la chrysopicrine et de l'acide vulpique sont suffisamment concordantes; les différences sont peu importantes et explicables; si, par exemple, M. Stein a trouvé que la chrysopicrine cristallise avec une couleur rouge dans le sulfure de carbone, tandis que l'acide vulpique est jaune, cela peut tenir à ce que M. Stein a opéré sur un lichen déjà vieux, et de même les différences observées avec l'amalgame de sodium peuvent provenir d'une réduction plus ou moins avancée.

Les essais tentés par M. Bolley dans le but d'utiliser en teinture la matière colorante de l'*Evernia vulpina*, qui se rencontre en grandes quantités dans les Alpes du Valais et des Grisons, n'ont point donné de résultats favorables. La presque insolubilité du principe colorant dans l'eau, qui oblige de faire usage de solutions alcalines, est un obstacle pour les applications.

Les pièces teintes ne sont d'ailleurs pas assez saturées de matière colorante, et les nuances n'ont été trouvées que très-ordinaires.

Sur la décoloration spontanée de la teinture de tournesol, par M. Stan. MEUNIER (1).

L'auteur s'attache dans ce travail à montrer que la décoloration spontanée de la teinture de tournesol est le résultat d'une réduction (2). Si l'on place dans le fond d'un tube de la grenaille de zinc et qu'on y verse ensuite du tournesol dissous, additionné d'une goutte d'acide sulfurique, on ne tarde pas à voir la nuance de la liqueur pâlir, et au bout de cinq minutes tout le liquide est décoloré.

Si l'on fait passer le liquide décoloré du tube qui le contenait, dans un petit flacon, et si on l'agite au contact de l'air, la couleur ne tarde pas à reparaître.

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 591 (1864).

(2) Tous les préparateurs de chimie savent que la teinture de tournesol se décolore dans les flacons fermés et qu'il suffit, pour rétablir la couleur, d'ouvrir le flacon et d'y insuffler de l'air. C'est aussi un fait d'expérience journalière que la teinture de tournesol se conserve beaucoup mieux lorsqu'on y ajoute de l'alcool. A. R.

M. Meunier pense, que les agents qui interviennent dans la décolo-ation spontanée de la teinture de tournesol sont des microphytes ; on constate en effet la formation de végétations et de plus la décolo-ation est arrêtée par les matières antiseptiques, telles que l'alcool, le bichlorure mercure, etc.

Des altérations spontanées que la poudre-coton est susceptible d'éprouver, par M. Ch. BLONDEAU (1).

L'auteur reproduit ce que l'on sait de l'altération de la poudre-coton, savoir : que les pyroxyles altérables se détruisent spontanément plus rapidement à la lumière que dans l'obscurité; ils perdent d'abord de l'acide sans perdre leur texture, puis ils se réduisent en une masse gommeuse et donnent de l'acide oxalhydrique et de l'acide oxalique, en même temps qu'il se dégage des oxydes d'azote; la destruction est accompagnée d'une production de glucose. Tout cela a été dit et la succession comme l'intensité des phénomènes est subordonnée à la nature du pyroxyle, à sa préparation et aux circonstances de la conservation. Bw.

CHIMIE ANIMALE ET CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Les feuilles des plantes exhalent-elles de l'oxyde de carbone? par M. CORENWINDER (2).

M. Corenwinder aspire l'air qui a passé sur une plante soit en pot soit en pleine terre, il le dépouille de l'acide carbonique et lui fait traverser un tube chauffé au rouge sombre, renfermant de l'oxyde de cuivre, il le reçoit ensuite dans une dissolution concentrée de baryte. De l'absence de tout précipité, l'auteur conclut à l'absence d'oxyde de carbone comme de tout gaz combustible contenant du carbone.

Ses expériences variées lui ont prouvé :

1° Qu'il n'y a sensiblement pas d'oxyde de carbone ni autre gaz combustible dans l'atmosphère;

2° Que le fumier ou les engrais, en se putréfiant à l'air, n'en exhalent pas de traces;

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 128.
(2) *Comptes rendus*, p. 102. Janvier 1865.

3° Qu'on n'en trouve pas davantage dans les produits gazeux qui s'exhalent des fleurs même les plus odoriférantes;

4° Que les feuilles des plantes n'expirent jamais de gaz combustibles soit pendant la nuit, soit pendant le jour, soit à l'ombre, soit au soleil;

5° Enfin, que lorsqu'on soumet un végétal à l'action du soleil en présence d'une proportion notable d'acide carbonique, cet acide est absorbé avec rapidité, mais que les feuilles n'expirent pas de traces d'oxyde de carbone.

Faits pour servir à l'histoire de l'urine, par **M. SCHŒNBEIN** (1).

M. Pettenkofer a le premier observé que l'urine fraîche possède à un haut degré le pouvoir de décolorer l'iodure d'amidon.

Lorsqu'on ajoute de l'urine fraîche et acide à une solution aqueuse d'iode, celle-ci ne colore plus l'amidon; mais si au même mélange on ajoute de l'acide sulfurique étendu, il y a une légère coloration. L'urine décolorée par le noir animal possède cette faculté à un degré bien plus faible, aussi M. Schœnbein attribue-t-il principalement cette faculté à la matière colorante de l'urine et à son affinité pour l'oxygène, ainsi qu'à l'acide urique et aux urates; quant à l'urée, elle est sans action. Les sédiments de l'urine produisent le même effet que l'urine elle-même.

L'ozone a la propriété de détruire les matières colorantes; aussi une urine qu'on aura agitée assez longtemps avec de l'ozone ne possède-t-elle plus la faculté d'absorber l'iode.

L'urine renferme des azotates et des azotites; l'auteur le démontre, en agitant l'urine avec de l'oxygène ozonisé jusqu'à ce qu'elle n'agisse plus sur l'empois d'amidon, puis ajoutant de l'acide sulfurique étendu et de l'acide pyrogallique; dans ces conditions les solutions d'azotites dégagent du bioxyde d'azote, dont la présence est facile à constater à l'aide du papier amidonné à l'iodure de potassium.

Nous sommes obligé de renvoyer le lecteur au mémoire de M. Schœnbein, pour le détail de ces réactions; cette partie n'est pas susceptible d'extrait.

Lorsquon agite de l'urine fraîche avec de l'eau et du zinc amalgamé (circonstance qui donne naissance à de l'eau oxygénée), elle prend une odeur désagréable, surtout si elle a été préalablement agitée avec de l'acide sulfurique étendu. La substance odorante est détruite par les agents oxydants; elle décolore l'iodure d'amidon. Elle

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 152. 1864. N° 11.

colore un certain nombre de sels métalliques incolores ; ainsi l'azotate d'argent devient brun, puis noir ; les sels de cadmium se colorent en jaune et ceux d'antimoine en rouge brun. Cette matière se combine aux alcalis, et est de nouveau mise en liberté par les acides.

Sur la production d'une substance fluorescente par la putréfaction de l'urine; par M. SCHŒNBEIN (1).

Lorsqu'on laisse exposée à l'air de l'urine jusqu'à ce qu'elle se recouvre de pellicules, la liqueur alcaline filtrée présente un phénomène de fluorescence et émet une lumière d'un vert émeraude. Cette fluorescence est masquée lorsque l'on acidifie l'urine, et reparaît par l'addition d'un alcali. Elle paraît donc due à la formation d'un corps analogue à l'esculine. L'auteur remarque que le même phénomène s'observe quelquefois avec l'urine fraîche, ainsi qu'avec une solution étendue d'albumine exposée à l'air.

Sur la présence du peroxyde d'hydrogène dans le corps humain, par M. SCHŒNBEIN (2).

Nous ne pouvons donner ici que quelques-unes des conclusions du travail de l'auteur, renvoyant le lecteur au mémoire original pour le détail des nombreuses expériences qui y sont consignées.

M. Schœnbein n'avait pas encore pu signaler d'une manière certaine l'existence de l'eau oxygénée dans l'organisme ; il l'avait vainement cherchée dans le sang ; l'examen de l'urine l'a conduit à un résultat plus positif ; l'urine renferme du peroxyde d'hydrogène. La présence de ce composé occasionne les phénomènes suivants lors de la putréfaction de l'urine :

L'eau oxygénée se détruit peu à peu, ce qui doit évidemment provoquer l'oxydation de certains éléments contenus dans l'urine. Il se forme une espèce de mycoderme qui agit par réduction sur les azotates contenus dans l'urine en les transformant d'abord en azotites. L'urée se transforme en carbonate d'ammoniaque en absorbant de l'eau ; il se forme en même temps une substance fluorescente.

L'auteur ne doute pas que, dans la putréfaction de l'urine, il ne se passe d'autres phénomènes chimiques encore inconnus.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 167. 1864. N° 11.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 168. 1864. N° 11.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur les matières colorantes artificielles, par **M. E. KOPP.**

— Suite (1). —

Formation de la rosaniline. — M. Krouber (2), dans un travail sur lequel M. Stas a fait un rapport, a recherché la relation qui existe :

1° Entre le point d'ébullition et la densité de l'huile légère (benzine, toluol, cumol, etc.);

2° Entre le point d'ébullition et la densité des composés nitrés qui en dérivent;

3° Entre le point d'ébullition et la densité des anilines commerciales qui proviennent de ces composés nitrés;

4° Enfin, entre ces anilines, la quantité et qualité des matières colorantes que celles-ci sont capables de fournir.

Il résulte des recherches de M. Krouber que l'huile légère, dont le point d'ébullition est compris entre 90 et 110°, est celle qui fournit les meilleures anilines destinées à la fabrication des matières colorantes artificielles. Cette conséquence est tout à fait d'accord avec les observations de M. Hofmann.

En effet, l'huile légère de goudron de houille, bouillant entre ces deux points, doit être presque exclusivement formée de benzine et de toluol, mélange qui doit fournir l'aniline et la toluidine, qui, à leur tour, produisent la rosaniline.

Tous les faits accumulés dans ces derniers temps, surtout ceux publiés par M. Hofmann, démontrent que les recherches de M. Hugo Schiff, soit sur les métalaniles, soit sur le mode de formation de la rosaniline, doivent être entachées d'assez graves erreurs (3).

Ses combinaisons anilométalliques renfermaient certainement, en même temps que de l'aniline, de la toluidine et étaient des mélanges de combinaisons anilo et toluidométalliques; par la même raison, ses équations de formation de la fuchsine doivent être erronées, comme ne tenant pas compte d'un élément, la toluidine, qui paraît jouer un rôle prépondérant dans la production de la rosaniline.

On pourrait enfin reprocher à M. H. Schiff de ne pas avoir tenu

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., 1864, t. I, p. 205, t. II, p. 151.

(2) *Académie royale des sciences de Belgique*, séance du 4 juin 1864.

(3) Hugo Schiff, *Comptes rendus*, 1863, t. LVI, p. 268, 545, 1095, 1234.

ɑpte suffisamment des travaux de ses devanciers, surtout de ceux M. Hofmann. Il décrit, par exemple, une expérience dans laquelle fait réagir de l'aniline anhydre (renfermant de la toluidine?) sur chlorure stannique anhydre dans une atmosphère d'acide carbo- ue, comme la preuve, fournie pour la première fois, que ni l'oxy- ıe, ni l'eau n'interviennent dans la formation de la rosaniline.

lous avions décrit identiquement la même expérience, instituée .ctement dans le même but, déjà en 1860 (1), et notre aniline, évi- nment aussi anhydre que possible, devait également renfermer en- e de la toluidine.

l faut observer qu'il est à peu près impossible de séparer par des tifications successives la benzine du toluol, l'aniline de la toluidine. points d'ébullition sont trop rapprochés et la tendance à la volati- tion du toluol et de la toluidine aux points d'ébullition de la benzine de l'aniline beaucoup trop grande pour qu'une proportion consi- able des premiers ne vienne toujours distiller avec ces derniers.

ı'un autre côté, les sels d'aniline et de toluidine possèdent des pro- ˈtés physiques et chimiques (solubilité, forme cristalline, etc.) trop ıblables pour qu'il soit facile (à moins d'opérer sur de grandes sses et de faire recristalliser un très-grand nombre de fois) de les arer par cristallisation dans l'eau ou l'alcool.

ˈn est autorisé à admettre que presque tous les chimistes ont opéré des anilines plus ou moins mélangées de toluidine, à l'exception M. Hoffmann, qui seul, en opérant sur des anilines et toluidines llement chimiquement pures, a pu constater ce fait de la plus haute ıortance, que chacune de ces bases, isolée, est incapable de donner ssance au rouge d'aniline, et qu'il faut leur concours pour que e matière colorante se produise.

:. H. Schiff pense encore avoir montré le premier que l'azaléine, duite par la réaction du nitrate de mercure ou de l'acide nitrique l'aniline, était en réalité le nitrate de rosaniline, et explique, dans ens, les résultats obtenus par M. Bolley. Mais ces mêmes considé- ons se trouvent déjà publiées dans le *Répertoire de Chimie appliquée*, 2, t. IV, p. 148 (Considérations sur la composition des rouges d'ani-). D'après M. Hofmann, les relations qui paraissent exister entre la ıniline et les corps qui lui donnent naissance pourraient bien être résentées le plus exactement par l'équation :

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + \underset{\text{Toluidine.}}{2[C^7H^9Az]} = \underset{\text{Rosaniline.}}{C^{20}H^{19}Az^3} + H^6$$

(1) *Moniteur scientifique*, t. II, p. 996.

et la formule rationnelle du rouge d'aniline pourrait s'écrire :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\ 2(C^7H^6)''\\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3,H^2O.$$

renfermant les radicaux, phénylène C^6H^4 et toluylène C^7H^6, dérivant du phényle C^6H^5 et du toluyle C^7H^7 par soustraction d'hydrogène.

Pour compléter ce qui a rapport à la formation du rouge d'aniline, citons encore quelques recettes, évidemment fort peu pratiques, qui ont été publiées à ce sujet.

M. Williams, de Glascow (1), ajoute à 2 équivalents d'un sel d'aniline, de préférence l'acétate qui peut *impunément* renfermer de l'aniline libre, 1 équivalent de phosphate ou d'acétate de mercure, chauffé d'abord à 116°, en remplaçant l'eau qui se dégage par un volume égal d'aniline, puis à 160° et enfin pendant 44 heures à 182°.

M. Wilson chauffe un mélange d'aniline et de toluidine (2) avec environ 5 % d'acide nitrique, arsénique, iodique, etc. à 120°, et ajoute, de temps à autre, du peroxyde de manganèse ou un autre suroxyde métallique.

M. Blockley de Leeds (3) traite l'aniline par de l'eau régale à une température de 100°.

M. Watson, du Yorkshire, d'après une patente tout à fait analogue, traite l'aniline par la moitié de son poids d'eau régale à une température d'environ 80°. Il en résulte un mélange de matières colorantes rouges, violettes, bleues, brunes, etc.; on extrait le rouge par l'eau, on dissout le résidu dans l'alcool et on en précipite la matière colorante bleue par l'addition de benzine (6 parties de benzine sur 1 partie de solution).

VIOLETS D'ANILINE.

I. *Violet d'aniline de M. Perkin* (*Mauve*) (*Aniléine*). — On n'a guère publié de faits pratiques nouveaux sur le violet d'aniline, qui est produit par la réaction de bichromate de potasse ou du chlorure de chaux sur l'acétate ou un autre sel d'aniline.

L'emploi du chlorure de chaux a été généralement abandonné, comme fournissant un violet plus rougeâtre et d'une teinte moins belle que le bichromate de potasse. La réaction, au moyen de bichro-

(1) Williams, *London Journ. of Arts*, nov. 1863, p. 238.

(2) Wilson, *Deutsche Industriezeitung*, 1864. p. 158.

(3) *Polyt. Centralbl.*, 1863, p. 703.

mate, ayant été mieux étudiée, on a appris à connaître dans quelles conditions d'acidité, de dilution et de température on obtenait le rendement le plus considérable en même temps que la nuance la plus pure, et c'est en modérant le plus possible la réaction qu'on est généralement arrivé aux meilleurs résultats.

M. Glavel (1) a cherché à rendre ce violet plus soluble dans l'eau, en le traitant avec précaution à froid, et en agitant constamment par de l'acide sulfurique fumant. On abandonne le tout pendant une demi-heure, et on verse ensuite la liqueur dans de l'eau chaude; on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on laisse refroidir. Par l'addition de sel marin on précipite la matière colorante violette; on chauffe et l'on entretient l'ébullition pendant une demi-heure. La précipitation est alors complète, on recueille sur un filtre et on lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'acide et le sel aient été enlevés. La matière colorante, ainsi préparée, est entièrement soluble dans l'eau chaude, e cette solution aqueuse est employée à la manière ordinaire pour tein ture et impression.

M. Perkin (2) a publié sur son violet d'aniline un mémoire très-important.

Il en résulte que la matière colorante violette obtenue par la réaction du sulfate d'aniline sur le bichromate de potasse, après lavage à l'eau, dessiccation à 100°, digestion avec de l'essence de goudron pour enlever une matière brune, puis dissolution dans l'esprit de bois et évaporation de cette solution, est le sulfate d'une nouvelle base, pour laquelle il propose le nom de *mauvéine*.

La mauvéine s'obtient en ajoutant à une solution bouillante de violet d'aniline cristallisé (tel qu'il se trouve actuellement dans le commerce) une solution de soude caustique. La nuance pourpre de la liqueur passe immédiatement au bleu violacé et, en abandonnant le tout, il se dépose un corps cristallin, qui, lavé d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau et séché, ressemble assez à de la poudre de fer oligiste noir et brillant. Ce corps est la mauvéine

$$[C^{27}H^{24}Az^{4}].$$

La mauvéine se dissout dans l'alcool avec une couleur violette qui, par l'addition d'acides, se transforme immédiatement en pourpre.

Elle est insoluble ou presque insoluble dans l'éther et la benzine,

(1) *Chemical News*, 1864, 13 fév. p. 82.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, août 1864, t. CXXXI, p. 201.

possède beaucoup de stabilité et décompose facilement les sels an moniacaux.

En la chauffant fortement elle se décompose et il distille une hui basiqne qui ne paraît pas être de l'aniline.

M. Perkin a préparé et analysé les sels suivants de mauvéine :

Hydrochlorate de mauvéine [$\text{Є}^{27}H^{24}Az^{4}$,HCl]. — Préparé par com naison directe de la base avec l'acide chlorhydrique, il se dépose de solution alcoolique bouillante en petits prismes, qui sont quelque réunis en houppes, et possèdent un bel éclat métallique vert.

Il est presque insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau moyennement soluble dans l'alcool.

M. Perkin n'a pas réussi à obtenir un sel renfermant plus d'acide.

Chloroplatinate de mauvéine [$\text{Є}^{27}H^{24}Az^{4}$,$HPtCl^{3}$]. — En mélangea une solution alcoolique froide du sel précédent avec un excès de sol tion alcoolique de chlorure de platine, le sel double se dépose so forme de poudre cristalline; en employant des solutions un pe chaudes, on obtient souvent d'assez grands cristaux. Ce sel doub possède également le reflet métallique verdâtre de l'hydrochlorat mais après dessiccation la teinte est plutôt dorée.

Il est peu soluble dans l'alcool.

Chloroaurate de mauvéine [$\text{Є}^{27}H^{24}Az^{4}$,$HAuCl^{4}$]. — Ce sel double prépare comme le chloroplatinate et constitue un précipité cristall beaucoup moins brillant à l'état humide et qui, par la recristallisatic paraît perdre un peu de sa teneur en or.

Hydrobromate de mauvéine [$\text{Є}^{27}H^{24}Az^{4}$,HBr]. — Il ressemble à l'l drochlorate, mais est un peu moins soluble.

Hydriodate de mauvéine [$\text{Є}^{27}H^{24}Az^{4}$,HI]. — Pour sa préparation faut faire usage d'acide hydriodique incolore, puisque l'iode libre tère peu à peu la mauvéine. Ce sel cristallise en prismes possédant reflet métallique verdâtre; il est encore moins soluble que l'hydrob mate.

Acétate de mauvéine $\text{Є}^{29}H^{28}Az^{4}\text{Ө}^{2} = \text{Є}^{27}H^{24}Az^{4},\text{Є}^{2}H^{4}\text{Ө}^{2}$. — Ce sel prépare le mieux par dissolution de la mauvéine dans un mélai bouillant d'alcool et d'acide acétique; par le refroidissement il crist lise en beaux cristaux possédant à un haut dègré ce reflet métallic vert qui caractérise la plupart des sels de mauvéine. Le sel anal avait été séché à 100°.

Carbonate de mauvéine. — La mauvéine en solution possède une a nité remarquable pour l'acide carbonique. Une éprouvette rem d'acide carbonique sur la cuve à mercure lorsqu'on y introduit u

solution de mauvéine, permet de constater l'absorption rapide de l'acide carbonique par la solution, qui de violette devient pourpre.

Pour préparer le carbonate, on fait passer l'acide carbonique à travers de l'alcool bouillant tenant en suspension de la mauvéine; en abandonnant la liqueur, le carbonate se dépose en prismes à éclat métallique vert. En faisant bouillir une solution de ce sel, une partie de l'acide carbonique se dégage et la liqueur prend la teinte violacée caractéristique de la mauvéine libre. En essayant de sécher le carbonate, on reconnaît qu'il s'altère rapidement et perd à 100° presque tout son acide carbonique; il prend en même une teinte olive foncée. En analysant le sel humide, M. Perkin y a trouvé 8,8 % d'acide carbonique. Le carbonate neutre de mauvéine de la formule

$$[2\text{Ꞓ}^{27}H^{24}Az^4,H^2\text{Ꞓꝋ}^3]$$

renfermerait 5,1 % de Ꞓꝋ^2, tandis que le bicarbonate de mauvéine

$$[\text{Ꞓ}^{27}H^{24}Az^4,H^2\text{Ꞓꝋ}^3]$$

devrait contenir 9,4 % de Ꞓꝋ^2.

Il paraît d'après cela, qu'il se dépose d'abord un peu de carbonate neutre pendant que la liqueur est encore chaude, et que plus tard c'est le bicarbonate de mauvéine qui se sépare en plus grande quantité.

Les sels de mauvéine sont presque tous très-hygroscopiques.

En chauffant de la mauvéine avec de l'aniline, il se forme une matière colorante bleue, probablement un dérivé phénylique de la base. Une matière colorante violette ou bleue prend également naissance en chauffant un sel de mauvéine pur, sans aucune autre addition.

II. *Violet d'aniline de MM. Girard et de Laire.* — Ce violet d'aniline n'est la pluplart du temps qu'un mélange de rouge et de bleu d'aniline, c'est-à-dire, de sels de rosaniline et de triphénylrosaniline. Il n'est, cependant, nullement impossible et nous pensons même, qu'il est très-probable qu'il existe un violet d'aniline *sui generis*, c'est-à-dire, un composé défini violet, non décomposable en matière colorante rouge et bleue, qui prend naissance dans la réaction découverte par MM. Girard et de Laire.

Ce violet paraît se former le plus facilement en chauffant des sels de rosaniline à acides minéraux avec un certain excès d'aniline pendant un temps pas trop prolongé. Dans ces cas, on observe souvent, que la masse brute, résultant de la réaction, épuisée par de l'acide hydrochlorique faible, ne fournit point une solution rouge ou jaunâtre

de sels de rosaniline, mais une solution fortement colorée en un violet plus ou moins pur.

Quoi qu'il en soit, on opère d'après MM. Girard et de Laire (1) de la manière suivante :

On ajoute à un sel de rosaniline (arséniate, hydrochlorate, oxalate acétate) son poids d'aniline commerciale purifiée par distillation.

Le mélange est placé dans un appareil d'une forme quelconque, pourvu que les vapeurs d'aniline qui se dégagent, puissent se condenser et retomber dans le mélange, et chauffé au bain d'huile ou de paraffine pendant plusieurs heures à une température entre 155 et 180° centigr. Le résultat de l'opération est une masse violacée qu'on épuise à chaud par de l'acide hydrochlorique très-étendu.

L'acide dissout l'excès d'aniline et une certaine quantité de rouge d'aniline. Le résidu est maintenant le violet d'aniline.

Il est complétement soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'esprit de bois et l'eau bouillante acidulée d'acide acétique.

Toutes ces solutions peuvent être employées par la teinture en violet de la soie et de la laine.

Pour utiliser les eaux de lavage acides qui renferment de l'hydrochlorate d'aniline et de rosaniline, on les neutralise par la chaux; il se précipite du rouge d'aniline; on décante, on sursature par de la chaux et on distille, l'aniline se dégage avec les vapeurs d'eau.

Le violet d'aniline ainsi obtenu est d'une belle nuance violette, mais qui vire souvent tantôt sur le rouge, tantôt sur le bleu, suivant qu'il s'est formé plus ou moins de bleu d'aniline pendant la préparation. Ce violet paraît être plus altérable à l'air et à la lumière que le violet d'aniline de Perkin.

D'après M. Nicholson (2), on obtient également du violet d'aniline en chauffant un sel de rosaniline (sans addition d'aniline) à une température de 200 à 215° centigr. Le sel est rapidement transformé, avec dégagement d'ammoniaque, en un produit d'une couleur foncée, lequel dissous dans l'alcool acétique et étendu d'alcool peut servir à la préparation d'un bain de teinture violet d'une intensité colorante quelconque.

Il est probable que ces violets peuvent également être rendus plus solubles dans l'eau, par un traitement convenable par l'acide sulfurique très-concentré, qui les transforme en sulfacides qui sont au violet ordinaire, ce que l'acide sulfindigotique est à l'indigo.

(1) Patente n° 97, 12 janv. 1861.

(2) *Chemical News*, 1863, t. VII, p. 239.

[II. *Violet Hofmann* (*Rosaniline éthylée et méthylée*). — Le violet Hof-
ınn (nom sous lequel il est connu dans le commerce) est un produit
l'action des iodures éthylique et méthylique sur la rosaniline. Cette
.ion s'accomplit à 100°. Elle a pour résultat la substitution de 3 atomes
ıydrogène de la rosaniline par 3 atomes d'éthyle, ou en d'autres
'mes la formation de la rosaniline triéthylique

$$C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3Az^3 = C^{26}H^{31}Az^3;$$

:st une matière colorante violette d'une très-grande richesse et pu-
té de nuance.

Lorsqu'on répète fréquemment le procédé d'éthylation, on obtient à
fin l'iodéthylate de rosaniline triéthylique.

Le violet Hofmann (1) est préparé en grand de la manière suivante :
On mélange 1 partie de rosaniline, 2 parties d'iodure d'éthyle
ther hydriodique) et environ 2 parties d'esprit de bois et d'alcool
ncentrés, et on les chauffe ensemble, dans un vase pouvant résister
une certaine pression, à 100° centigr. pendant 3 à 4 heures, c'est-
dire jusqu'à ce que la rosaniline se soit entièrement transformée en
saniline triéthylée.

On laisse refroidir et l'on dissout la masse sirupeuse violette dans
lcool ou l'esprit de bois. Les solutions peuvent être employées pour
teinture et l'impression exactement comme les autres couleurs
niline, mais l'iode est perdu.

Lorsqu'on veut retrouver l'iode, qui est un corps présentant une
'taine valeur, on fait bouillir le produit soit avant, soit après sa dis-
ution dans l'alcool, avec une solution d'alcali caustique, qui préci-
e la rosaniline triéthylée, tandis que l'iodure alcalin reste en disso-
lon; on isole l'iode de la solution d'iodure alcalin à la manière
linaire, et on l'emploie à la préparation d'une nouvelle quantité
odure d'éthyle.

La rosaniline triéthylique est lavée à l'eau jusqu'à ce que tous les
s solubles aient été enlevés; on la dissout ensuite dans de l'alcool
ditionné d'acide hydrochlorique et l'on utilise cette solution pour la
nture et l'impression; au lieu d'alcool et d'acide hydrochlorique,
peut également faire usage d'acide acétique plus ou moins étendu
:au.

Par ce procédé on obtient un violet qui teint la soie et la laine en
:s-belles nuances.

(1) Patente anglaise du 22 mai 1863.

Le violet Hofmann, qui est préparé non-seulement en Angleterre et en France, mais aussi en Allemagne, constitue un des plus beaux violets d'aniline. Il se distingue des autres violets, non-seulement par la pureté et la richesse de sa nuance, mais encore parce qu'il peut teindre sans le concours d'acides, et parce qu'il n'est pas un violet composé de rouge et de bleu, mais une véritable matière colorante violette unique, non décomposable en ces deux teintes élémentaires.

IV. Il existe encore un autre violet d'aniline, soluble dans l'eau chaude qui est désigné sous le nom de dahlia impérial.

Ce violet, d'un prix beaucoup plus élevé que les autres, présente la propriété d'être soluble dans l'eau chaude et se distingue par la richesse, l'éclat et la pureté incomparables de sa nuance.

Son mode de formation est encore inconnu; il paraît être un produit secondaire de la préparation du rouge d'aniline et ne s'obtient qu'en petite quantité.

Petites mèches fulminantes du Japon, par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans la séance de la Société chimique de Londres du 15 décembre 1864, M. Hofmann a montré de petites pièces d'artifice en papier qui lui avaient été remises comme provenant du Japon. En allumant médiocrement l'extrémité du papier, on voyait produire une combustion peu vive, émettant une flamme peu lumineuse, mais donnant naissance à un globule de matière saline fondue qui s'accumule à mesure que la combustion avance. A ce moment, le globule commence à émettre une succession d'étincelles brillantes; ces étincelles présentent un caractère de scintillation ayant une certaine analogie avec ce qu'on observe en faisant brûler un ressort fin d'acier dans l'oxygène; seulement le phénomène était moins éclatant, chaque étincelle se divisant en ramifications dendritiques extrêmement belles et délicates.

On pouvait supposer, d'après cela, que le mélange combustible renfermait un métal très-divisé; mais l'analyse démontra qu'il ne contenait que du carbone, du soufre et du salpêtre dans les proportions suivantes :

Carbone	17,32
Soufre	29,14
Salpêtre	53,64
	100,10

(1) *Chemical News*, n° 264, déc. 1864, p. 305, et n° 267, janv. 1865, p. 24.

ıe mèche ou allumette renfermait environ 40 milligrammes mposition roulée dans du papier très-fin.

ıtint une bonne imitation de ces mèches fulminantes en faisant ınge de 1 charbon de bois pulvérisé, 1 $1/2$ de soufre et 3 $1/4$ de . Il est nécessaire de l'enrouler dans un papier à la fois fin et

'evor Clarke, à la suite de cette communication, a publié une otice dans les *Chemical New's*, dans laquelle il relate que déjà ırement il avait eu occasion d'examiner des pièces d'artifices ıles que des jongleurs italiens montraient sous le nom de *garo-* ıu *pinks*. Il réussit à les reproduire en opérant de la manière ; :

élange très-intimement

Noir de fumée	5 parties.
Soufre	11 »
Poudre de chasse	26 à 30 »

oportion de poudre dépend de sa qualité. Le tout ayant été 'isé, on ajoute de l'alcool de manière à obtenir une pâte un ısistante.

a découpe ensuite en carrés de 5 à 6 centimètres de dia- ıt on laisse sécher très-lentement. Un de ces carrés étant inséré fente d'une très-petite baguette, on l'allume en inclinant la e vers le sol.

ı la première déflagration, il se forme un globule de matière ondue d'où les étincelles les plus brillantes et les plus variées ent pas à jaillir.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

ıtion de la lumière sur quelques sels haloïdes de cuivre, par M. B. RENAULT (1).

ıure de cuivre. Une plaque de cuivre plongée dans une solution ıt lui céder du brome, telle que du brome dissous dans le bro- e potassium, du bibromure de cuivre, du perbromure de fer, etc., ɔuvre d'une couche blanche cristalline comme celle qu'on ob- vec le chlore dans des circonstances analogues.

(1) *omptes rendus*, t. LIX, p. 558 (1864).

Exposé à la lumière solaire, ce bromure s'altère, passe ai une foule de teintes et conserve une nuance bleue prononcée.

On peut obtenir des épreuves daguerriennes d'une finesse qui n'a d'autre limite que celle de négatif employé. L'hyposulfite de soude, le chlorure de sodium dissolvent le bromure non altéré, tandis que ces réactifs en dissolution étendue n'altèrent pas beaucoup le bromure qui a noirci sous l'influence des rayons solaires.

Iodure de cuivre. Une plaque de cuivre soumise à l'action de l'iode se recouvre d'une couche blanche cristallisée, beaucoup moins altérable à la lumière que le chlorure et le bromure correspondants. Après une heure ou deux d'insolation, si la plaque est sèche on distingue à peine l'esquisse du négatif. Dans ces conditions, les plaques chlorurées et bromurées s'altèrent profondément. L'iodure de cuivre altéré ou non par la lumière est insoluble dans le chlorure de sodium et soluble dans l'hyposulfite de soude.

Fluorure de cuivre. La dissolution la plus convenable pour fluorurer le cuivre est le bifluorure de ce métal. La plaque exposée à la lumière noircit et devient bleu violacé comme la plaque chlorurée mais avec plus de lenteur. La plaque avant l'insolation est blanc grisâtre, ce qui prouve que le composé formé n'est pas un protofluorure de cuivre.

Le fluorure non altéré se dissout dans l'hyposulfite de soude et le chlorure de sodium; le fluorure altéré est peu soluble dans ces deux réactifs.

Appareil électrique pour la précipitation complète de l'argent et de l'or des vieilles solutions (1).

M. Phipson décrit, dans sa correspondance de ce mois, un appareil très-simple dû à M. Hart, pour précipiter l'argent et l'or des résidus photographiques.

L'appareil de M. Hart, est une sorte de boîte à deux compartiments et à double fond. Dans l'un des compartiments, qui est très-petit, on place un couple voltaïque, plongeant dans de l'acide sulfurique étendu de 15 fois son volume d'eau. Les deux pôles plongent dans le grand compartiment où sont placés les liquides dont on veut extraire l'or ou l'argent. Le pôle négatif, où se portent les métaux à précipiter, doit être en zinc, afin que l'on puisse s'assurer facilement que l'opération est terminée. Pour cela, dans une petite quantité de la liqueur, on verse une ou deux gouttes de sulfure de sodium; si le pré-

(1) *Moniteur de la Photographie*, 4e année, p. 469.

ui se forme est noir, il faut continuer l'action de la pile; si, au e, le précipité est blanc, tout le métal est séparé des résidus. t, le sulfure de zinc est blanc, tandis que le précipité donné ulfure de sodium, dans les solutions aurifères et argentifères, . Si donc le précipité est blanc, il ne reste plus qu'à tourner ton, et la solution épuisée se filtre à travers le double fond et précipité à sec. L'électrolyse, dit M. Phipson, est ordinairement e au bout de 24 heures, et l'auteur prétend que la précipitation ue est bien plus complète et plus parfaite qu'elle ne le serait, si ployait simplement une lame de zinc ou de cuivre.

Procédé de virage à l'urane, par M. LIESEGANG (1).

əur publie encore aujourd'hui une nouvelle méthode pour le es épreuves positives. Ce procédé, pour ne pas être entièrement ı, n'en mérite pas moins quelques lignes de description :

ites dissoudre de l'azotate d'argent cristallisé dans de l'éther ue, filtrez s'il est nécessaire, faites évaporer l'éther et faites ser le sel.

ez de l'azotate d'argent cristallisé neutre.

ites un mélange d'une partie de baume de Canada et d'une l'éther.

éparez le collodion suivant :

Alcool absolu	45	grammes.
Éther	25	—
Pyroxyle (préparé à une haute température)	1	—
Mélange n° 3	1	—

un flacon un peu grand, mettez :

Eau distillée	20	grammes.
Azotate d'argent	7	—
Azotate d'urane	65	—
Alcool	200	—

lvez, filtrez et ajoutez à un volume de cette solution, un vo- gal du collodion n° 4. Secouez vivement pendant quelques s.

rez du papier Rives de colle d'amidon. M. Liesegang emploie le du Brésil, qui est vendu à Paris chez M. Groult jeune. Il fait lre 5 grammes de ce tapioca, dans 100 ou 120 grammes d'eau

(1) *Moniteur de la Photographie*, 1er Janvier 1865.

chaude. Satinez le papier. Fixez-en la partie supérieure sur une planchette, avec deux punaises et versez le collodion uranique, comme vous feriez pour en couvrir une glace.

On laisse le papier sécher lentement et spontanément dans l'obscurité, et on l'emploie le jour de sa préparation. On fait le tirage comme avec le papier alluminé, seulement il ne faut pas tirer aussi noir qu'avec ce dernier. Le temps d'exposition est à peu près des trois quarts de celui qu'exige l'emploi du papier préparé au chlorure d'argent. L'image doit être vigoureuse et brune. Si elle est jaune ou rousse elle vire mal. Au sortir du châssis, on lave l'épreuve jusqu'à ce que le fond soit devenu blanc, on la vire alors dans le bain suivant :

Solution de chlorure d'or et de calcium (à 1 : 1000)	1 partie.
Solution de sulfocyanure d'ammonium (à 15 : 70)	1 —

Dans ce bain, l'épreuve prend un ton noir ou bleu, elle noircit encore en séchant. Le même bain peut servir pour un grand nombre d'épreuves, on le renforce au besoin. Le bain alcalin ordinaire ne donne pas les beaux tons du bain de sulfocyanure. Sans doute il faut se servir d'un bain de fixage, parce que le lavage à l'eau seule n'est pas capable de fixer une épreuve qui contient de l'argent.

Le papier doit être bien collé ; si le collodion pénètre, on a des épreuves sans éclat.

Il est nécessaire de faire cristalliser de nouveau l'azotate d'urane pour l'avoir neutre. — Le baume de Canada sert à donner de l'adhérence à la couche de collodion, qui s'enlèverait pendant les lavages. — La colle peut être substituée à l'amidon, mais celui-ci est d'un emploi plus facile.

Les retouches peuvent être faites avec des couleurs en poudre, à l'aquarelle, ou à l'huile. Pour vernir, on verse simplement sur l'épreuve du vernis à l'alcool.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1865.

Présidence de M. Pasteur.

I. BUCHET, ALFROY-DUGUET, DE SEMENOW et CHEVALET, sont nommés ıbres résidents; MM. UZIELLI, à Livourne, SCHEIBLER, à Stettin, et ZEFF, sont nommés membres non résidents.

DEBRAY donne la description d'un appareil éolipyle à l'aide du- on peut obtenir des températures très-élevées sans l'emploi du

DEHÉRAIN expose ses nouvelles expériences sur le plâtrage des ;s arables.

LAUTH communique quelques faits relatifs à l'histoire des anilides.

. FRIEDEL, en étudiant l'action du brome sur l'alcool isopropylique, tre que cet alcool se classe entre les alcools proprement dits et les ıdo-alcools de M. Wurtz.

. MAUMENÉ fait observer que l'équation indiquée dans une note de le Luynes, relative à l'action de l'iodhydrate de butylène sur le ne, est inexacte. D'après sa théorie de l'affinité et d'après l'expé- ce, on obtient 2 équivalents d'acide bromhydrique, au lieu d'un, me l'indique M. de Luynes.

ı correspondance imprimée comprend :

evue de géologie pour l'année 1861, par MM. DELESSE et LAUGEL;

ulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg numéros);

.nnuaire des engrais de M. Rohart (2 numéros);

'ote du professeur Campani sur la préparation des silicates alcalins bles par la farine fossile du mont Amiata.

SÉANCE DU 24 FÉVRIER 1865.

Présidence de M. B. Caventou.

M. WILLM expose ses nouvelles recherches sur le thallium.

M. WILLM, au nom de M. Pfaundler, décrit les propriétés de l'iodhydrate d'éthylène bromé.

M. BOUIS communique une note de M. GAL relative à l'action du sodium sur l'éther carbonique, et un travail de M. Depouilly sur un nouveau mode de production de l'acide benzoïque.

M. GUIGNET entretient la Société de l'emploi du sulfure de carbone dans l'analyse immédiate.

M. BOUIS offre à la Société, de la part des auteurs, les mémoires suivants :

Des fermentations et des ferments dans leurs rapports avec la physiologie et la pathologie, par M. DE MARTIN;

Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides, par MM. HOEK et OUDEMANS;

Sur les contractions dans les mélanges de liquides, par MM. HOEK et OUDEMANS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action du sodium sur l'éther carbonique, par M. H. GAL.

On prépare l'éther carbonique en faisant réagir le sodium sur l'éther oxalique, et l'on dit généralement qu'il faut continuer l'action de ce métal jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Si l'on suivait ces indications, on n'obtiendrait pas d'éther carbonique; car le sodium réagit à son tour sur ce composé, et, en s'arrêtant à un instant convenable, on peut obtenir une quantité notable d'un liquide bouillant à 79°. Ce liquide est encore attaqué par le sodium avec dégagement d'hydrogène; il est soluble dans l'eau, et l'analyse lui a assigné la formule de l'alcool. Je n'ai pas encore trouvé d'équation pouvant expliquer la formation de ce composé.

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide benzoïque,
par MM. Paul et Ernest DEPOUILLY.

Ce procédé est basé sur la transformation de l'acide phtalique en :ide benzoïque.

Nous préparons l'acide phtalique au moyen de la naphtaline.

Un équivalent de phtalate neutre de chaux (phtalate bicalcique) est nélangé avec 1 équivalent de chaux hydratée et maintenu pendant juelques heures à une température de 330 à 350°, à l'abri d'une trop grande quantité d'air. Ce sel se trouve alors entièrement transformé en benzoate et carbonate de chaux, suivant l'équation :

$$C^{16}H^4Ca^2O^8 + CaO,HO = C^{14}H^5CaO^4 + 2(CO^2,CaO).$$

Le dédoublement de l'acide phtalique en acides benzoïque et carbo-)ique avait été pressenti :

Par Gerhardt, lorsqu'il a placé l'acide phtalique et la naphtaline lans la série benzoïque; il considérait cet acide comme étant à l'acide enzoïque ce que l'acide oxalique est à l'acide formique. (Gerhardt, *Chimie organique*, t. III, p. 413.)

Par M. Berthelot (*Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 348), . 448.)

propos du dédoublement de l'acide phtalique en acide carbonique t en benzine, l'auteur écrit : « Si l'on réussissait à arrêter la décom-osition à moitié chemin, on obtiendrait sans doute l'acide ben-oïque. »

Depuis, M. Dusart a essayé d'opérer ce dédoublement, il n'a pas éussi; mais en distillant un mélange de phtalate et d'oxalate de soude t de chaux, il a obtenu, entre autres produits, de petites quantités 'hydrure de benzoïle. (*Comptes rendus de l'Académie*, 1862, t. LV,

L'acide benzoïque a maintenant une certaine importance commer-iale; il est employé surtout dans la fabrication du bleu d'aniline. On obtenait par le traitement des urines d'herbivores.

La fabrication industrielle de l'acide benzoïque au moyen de la aphtaline est exécutée maintenant dans l'une des usines de MM. Lau-ent et Casthelaz, qui sont brevetés pour ce procédé.

Depuis longtemps ces habiles fabricants nous avaient demandé de hercher, pour la fabrication de l'acide benzoïque, une matière pre-nière abondante et peu coûteuse.

Note sur la production des anilides, par M. LAUTH.

J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique le résultat d'essais entrepris il y a quelques mois dans le but d'obtenir la diphénylamine

$$Az\left\{\begin{array}{c}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{array}\right. \quad (1)$$

Ces essais ne m'ont pas donné le résultat que j'espérais, mais ils m'ont fourni l'occasion d'observer quelques faits nouveaux qui paraîtront peut-être intéressants.

J'ai mis en présence la monobromobenzine et l'aniline

$$\left.\begin{array}{r}C^6H^5\\Br\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c}C^6H^5\\H\\H\end{array}\right\}Az$$

qui sembleraient pouvoir donner naissance à

$$\left.\begin{array}{r}Br\\H\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{array}\right\}Az.$$

Il n'en est rien.

J'ai opéré d'abord à air libre et en faisant retomber dans le ballon les vapeurs condensées. L'opération a duré 12 heures sans qu'il y ait eu trace de réaction.

En opérant à 250° en vase clos, les matières ne réagissent pas davantage.

J'ai tenté de faire réagir le sodium sur ce même mélange de bromobenzine et d'aniline; mais, dans ce cas, il y a formation de *phényle*

$$\left.\begin{array}{c}C^6H^5\\C^6H^5\end{array}\right\}$$

sans que l'aniline entre dans la réaction.

Dans une autre série d'essais j'ai mis en présence de l'aniline et de l'acétate de phényle.

Ce dernier se prépare très-facilement en faisant réagir équivalents égaux de chlorure d'acétyle et d'acide phénique. Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique, et le résidu, purifié par distillation, constitue l'acétate de phényle, corps liquide, d'une odeur assez agréable, bouillant à 190°.

En chauffant ensemble équivalents égaux d'aniline et d'acétate de phényle, soit qu'on opère en vase clos à 250°, soit qu'on opère en vase ouvert et en faisant retomber les vapeurs condensées, la réaction a

(1) $C = 12, — O = 16, — Az = 14, — H = 1.$

ieu après quelques heures; mais au lieu de fournir de l'acide acétique t de la diphénylamine, comme je l'espérais, il se forme de l'acide hénique et de l'acétanilide

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}Az.$$

Ces deux corps se séparent facilement par distillation, ou mieux enore en traitant le mélange par un alcali qui dissout l'acide phénique t laisse comme résidu de l'acétanilide, qu'on obtient pure et blanche ar une seule cristallisation dans l'eau.

Cette réaction n'a pas encore été indiquée, à ma connaissance du noins; elle donne un nouveau moyen de préparer les anilides. Il est rès-probable qu'en opérant avec le benzoate, le succinate, etc. de phényle, on obtiendra les anilides correspondantes.

Sur le plâtrage des terres arables, par M. P. P. DEHÉRAIN.

— Deuxième partie (1) —

Tous les chimistes agronomes reconnaissent que la théorie du plâtrage des terres arables est encore à donner, et que s'il est universellement reconnu que le plâtre exerce sur les cultures de légumineuses un effet des plus favorables, tandis qu'il n'active nullement la végétation des céréales, on ignore encore son mode d'action.

Dans un premier mémoire dont la Société a bien voulu imprimer un extrait dans son Bulletin, j'ai indiqué que le plâtre favorisait la solubilité de la potasse contenue dans la terre arable; 10 kilos de terres normales de provenances très-diverses ont abandonné à l'eau 1gr,095 de potasse, tandis que les mêmes terres traitées par une quantité d'eau semblable, après avoir été plâtrées, ont abandonné à cette eau 2gr,525 de potasse.

Ces premières expériences montraient que les propriétés absorbantes des terres arables, si bien étudiées en Angleterre par MM. Thompson, Huxtable et Way, en France, par M. Brustlein, sont en quelque sorte paralysées, amoindries par l'action du plâtre.

On apporte une nouvelle preuve à l'appui de ce fait important en introduisant dans des terres argileuses ou dans des matières absorbantes, comme le kaolin ou l'alumine, mélangées ou non de plâtre, des dissolutions titrées de carbonate de potasse, et en déterminant par l'analyse la quantité de potasse retenue par les unes et les autres; on a obtenu en employant cette méthode les résultats suivants :

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 279 (1863).

Absorption de la potasse à l'état de carbonate par le kaolin et l'alumine.

Nature et quantité de la matière absorbante.	Poids de la potasse ajoutée à l'état de carbonate.	Poids du plâtre cuit ajouté.	Poids de la potasse retrouvée en supposant tout le liquide extrait.	Poids de la potasse retenue par la matière absorbante.	Poids de la potasse retenue pour 100 de potasse ajoutée.
	gr	gr	gr	gr	gr
50gr kaolin.......	0.214	0	0.072	0.142	66
50 kaolin.......	0.100	0	0.039	0.061	61
50 kaolin.......	0.100	0	0.041	0.059	59
50 alumine......	0.100	0	0.049	0.051	51
50 alumine......	0.100	0	0.058	0.042	42
250 mat. absorb..	0.614	0	0.259	0.355	55

Absorption de la potasse
à l'état de carbonate par le kaolin et l'alumine plâtrés.

Nature et quantité de matière absorbante.	Poids de la potasse ajouté à l'état de carbonate.	Poids du plâtre cuit ajouté.	Poids de la potasse retrouvée en supposant tout le liquide extrait.	Poids de la potasse retenue par la matière absorbante.	Poids de la potasse retenue pour 100 de potasse ajoutée.
	gr	gr	gr	gr	gr
50gr kaolin........	0.214		0.110	0.104	48
50 kaolin........	0.100	2.5	0.063	0.037	37
50 kaolin........	0.100	5	0.097	0.003	3
50 alumine......	0.100	5	0.103	0.000	0
50 alumine......	0.100	5	0.097	0.003	3
250 mat. absorb..	0.614	22.5	0.470	0.147	18

On voit d'après ces chiffres que la matière absorbante à l'état normal a retenu 55 p. % de la potasse qu'elle a reçue, tandis qu'elle n'en a retenu que 18 p. % quand elle avait été d'abord mélangée de plâtre.

Il est donc démontré que la potasse contenue dans la terre arable ou introduite avec les engrais n'est pas retenue avec la même énergie

ıne terre plâtrée que par une terre normale, et il m'a paru intént de voir si l'on trouverait des résultats semblables pour l'am:aque.

sait que par l'emploi judicieux d'une base faible telle que la ıésie, et à une température atteignant seulement 100°, M. Bousult est arrivé à distinguer, dans la terre arable, l'ammoniaque formée des quantités considérables de matières azotées, actuelle. insolubles, que renferme le sol cultivé.

détermina donc dans différents échantillons de terre arable la tité d'ammoniaque totale, puis la quantité d'ammoniaque enlevée 'eau aux terres normales, et enfin la quantité d'ammoniaque en: par l'eau aux terres préalablement plâtrées.

tableau suivant indique les résultats auxquels on est arrivé.

Désignation des terres.	Ammoniaque totale dans un kilo de terre.	Ammoniaque enlevée par l'eau à la terre normale.	Ammoniaque enlevée par l'eau à la terre plâtrée.	Différence due au plâtrage.	Quantité d'ammoniaque enlevée par l'eau p. 100 d'ammoniaque dans la terre normale.	Quantité d'ammoniaque enlevée par l'eau p. 100 d'ammoniaque dans la terre plâtrée.
rre de Verclives....	0.028	0.008	0.014	0.005	28.9	50.0
rre des Douves.....	0.140	0.046	0.084	0.039	32.8	60.0
:re de la Marchand.	0.204	0.070	0.110	0.046	34.3	56.8
EXPÉRIENCE AVEC LE PLATRE CRU.						
·re de la Marchand.	0.204	0.070	0.150	0.080	34.3	75.0
	0.576	0.194	0.354	0.160	32.6	60.4

résumant les nombres précédents, on voit que l'eau enlevait °/₀ de l'ammoniaque contenue dans les terres normales, tandis le enlevait 60,4 p. °/₀ de l'ammoniaque contenue dans les mêmes ; amendées avec du plâtre.

gypse favorise donc la solubilité de l'ammoniaque comme celle potasse.

l'on cherche maintenant la cause à laquelle on peut rapporter cet curieux, on ne tarde pas à reconnaître qu'il faut l'attribuer à la formation des carbonates, alcalins contenus dans la terre arable. ılfates.

Absorption comparée de la potasse à l'état de carbonate et à l'état de sulfate.

Nature et poids des matières absorbantes.	Poids de la potasse ajoutée.	Poids de la potasse retrouvée.	Poids de la potasse retenue.	Potasse retenue pr 100 part. ajoutées.
1. CARBONATE DE POTASSE.				
100 kaolin................	0.588	0.092	0.496	85
50 kaolin................	0.588	0.075	0.513	87
50 kaolin................	0.214	0.072	0.142	66
100 terre de Touraine......	0.100	0.000	0.100	100
200 terre de Luxembourg...	0.075	0.050	0.025	33
500 matière absorbante.....	1.565	0.299	1.276	74
2. SULFATE DE POTASSE.				
100 kaolin................	0.470	0.307	0.063	35
50 kaolin................	0.266	0.120	0.146	55
100 terre de Touraine......	0.100	0.030	0.070	30
100 Terre de Luxembourg..	0.097	0.092	0.005	5
350 matière absorbante.....	0.933	0.447	0.284	31

En agissant avec des sels ammoniacaux, on trouve encore les mêmes résultats :

100 cent. cubes d'une dissolution de sulfate d'ammoniaque renfermant $0^{gr},063$ d'ammoniaque en donnaient encore 0,043 après avoir séjourné avec 50 grammes de kaolin ou 50 grammes de terre pendant 24 heures; il y avait eu par conséquent 31,5 p. $^0/_0$ d'ammoniaque absorbée; tandis qu'en plaçant dans les mêmes conditions une dissolution de carbonate d'ammoniaque dont 100 cent. cubes renfermaient 0,055 d'ammoniaque, on n'a retrouvé que 0,022 après un contact de 24 heures avec le kaolin, et qu'il a été impossible d'en décéler la moindre trace dans l'eau qui avait passé sur la terre arable; il y a donc eu 60 p. $^0/_0$ d'ammoniaque retenue par le kaolin et 100 p. $^0/_0$ par la terre arable.

M. Brustlein a trouvé dans quelques-uns des essais cités dans l'important mémoire qu'il a publié, il y a quelques années, sur les propriétés absorbantes de la terre arable, des faits analogues pour des dissolutions d'ammoniaque libre, qui, très-probablement, ne persis-

tent pas sous cette forme dans la terre arable où l'on rencontre toujours de l'acide carbonique libre; je citerai notamment une expérience faite avec une liqueur étendue, comme celle que nous avons employée nous-même, où 1 kilogr. de terre mis en contact avec 0gr,295 d'ammoniaque en a absorbé 0,283, c'est-à-dire la presque totalité.

Ainsi en résumé :

Sur 100 de potasse introduite dans une matière absorbante à l'état de carbonate, 74 sont retenus;

Sur 100 de potasse introduite à l'état de sulfate, 32 sont retenus.

Sur 100 d'ammoniaque introduite à l'état de carbonate, 80 sont retenus.

Sur 100 d'ammoniaque introduite à l'état de sulfate, 31,5 sont retenus.

Ces faits étant établis, nous allons pouvoir sans peine nous rendre compte des pratiques du plâtrage.

Lorsqu'on fait l'analyse élémentaire de la terre arable, on est très-frappé d'y rencontrer une quantité considérable de principes organiques qui semblent pouvoir entrer dans la constitution des végétaux, et on serait tenté, comme l'a fait M. le baron de Liebig, de nier l'utilité des engrais azotés. Si, toutefois, les recherches sont conduites avec plus de délicatesse et que passant de l'analyse élémentaire à l'analyse immédiate, on recherche quelle est la fraction de cette masse de principes organiques qui sont actuellement assimilables par les plantes, on la trouve extrêmement faible, et on comprend pourquoi le cultivateur peu soucieux des théories des chimistes continue d'enfouir dans le sol des engrais renfermant une nouvelle dose de ces principes immédiatement assimilables que le sol renferme en si petites quantités.

Si, en effet, les engrais de ferme sont surtout composés de ces matières noires, très-fixes, très-stables, que M. P. Thénard a étudiées avec tant de succès, ils renferment aussi des sels ammoniacaux solubles.

Parmi ces principes solubles apportés par les engrais et par les amendements comme le fumier et les cendres, étudions particulièrement le carbonate d'ammoniaque et le carbonate de potasse, et suivons-les dans le sol; si celui-ci est argileux, nous avons vu que ces sels vont être retenus, fixés par la couche supérieure du sol au grand avantage des plantes qui étalent leurs racines dans ces couches superficielles comme le font les céréales; mais il n'en sera plus ainsi pour les légumineuses dont les racines s'enfoncent bien davantage; il n'est pas rare, en effet, de rencontrer des racines de sainfoin à deux mètres de profondeur.

M. de Gasparin a vu des racines de luzerne présentant une longueur de 4 mètres; le trèfle lui-même s'enfonce aussi dans la couche qui habituellement ne reçoit pas d'engrais; il importe donc, pour que ces cultures puissent réussir, que les principes assimilables apportés par les engrais quittent la couche superficielle du sol et pénètrent jusqu'à leurs racines qui descendent dans le sous-sol; il faut que la potasse et l'ammoniaque échappent aux propriétés absorbantes de la terre arable; il faut les mobiliser, c'est là le rôle du plâtre.

Mes expériences démontrent, en effet, que sous son influence la potasse et l'ammoniaque traversent plus facilement la terre arable; ainsi, suivant nous, le plâtre exerce sur le sol une action parfaitement déterminée et tout à fait spéciale; *il fait passer les alcalis de la couche superficielle, où ils sont habituellement retenus, dans les couches profondes où les légumineuses vont puiser leurs aliments.*

On remarquera que cette conclusion est tout à fait indépendante de l'interprétation que je donne du mode d'action du gypse, qui consisterait à métamorphoser les carbanotes alcalins en sulfates.

Toutefois on trouve de nouvelles preuves à l'appui de cette interprétation dans nombre de faits établis par la pratique, d'où il résulte que l'acide sulfurique très-étendu, que le sulfate de soude et surtout le sulfate de potasse peuvent exercer une action semblable à celle du plâtre.

Il me reste, avant de terminer, à discuter un dernier fait qui m'a arrêté pendant longtemps. J'attribue la mobilisation des alcalis, sous l'influence du plâtre, à la transformation de ces bases en sulfates, et cependant si l'on détermine, comme l'a fait M. Boussingault et comme nous l'avons fait nous-même après lui, la quantité de chaux, de potasse et d'acide sulfurique qui existent dans les plantes plâtrées, on trouve que la quantité d'acide sulfurique est loin de correspondre à celle qui est nécessaire pour que les bases se trouvent dans les plantes à l'état de sulfate. Ainsi nous supposons que le plâtre agit en métamorphosant en sulfates les carbonates retenus dans les couches supérieures du sol, en les faisant descendre jusqu'aux racines des légumineuses, et cependant, dans ces légumineuses même, nous ne retrouvons plus l'acide sulfurique.

Il est facile de s'assurer que les sulfates pénètrent dans les racines des plantes comme les autres sels solubles, et en faisant végéter une plante dans du coton ou dans du sable, en l'arrosant avec de l'eau chargée de plâtre, on retrouve le plâtre lui-même dans les cendres; ainsi si ce plâtre persistait à son état primitif dans la terre, on le re-

rouverait dans les végétaux, et si on ne l'y rencontre pas, c'est qu'il est bientôt réduit et amené à l'état de carbonate de chaux.

Cette métamorphose est rendue évidente par les expériences suivantes : une certaine quantité de plâtre est ajoutée à de la terre arable ; on dose l'acide sulfurique contenu dans le mélange au moment de sa préparation, puis, un mois après, en ayant soin de conserver le mélange humide à l'abri de l'air; on trouve ainsi qu'une quantité notable d'acide sulfurique disparaît; dans une de nos premières recherches, sur 1gr,489 d'acide sulfurique introduit dans du terreau de maraîcher, 0gr,347 avaient disparu après un mois. Les sulfates sont donc réduits par les matières organiques de la terre arable, transformés en sulfures, puis en carbonates avec élimination d'acide sulfhydrique, bientôt brûlé lui-même et transformé en eau et en soufre. Dans un intéressant mémoire publié en 1863, M. Paul Thénard a mis cette décomposition en évidence, car il a signalé des cristaux de soufre dans les fumiers plâtrés.

Ainsi on comprend maintenant pourquoi on ne retrouve pas le plâtre en nature dans les plantes plâtrées : pour que celui-ci puisse arriver jusqu'aux racines des légumineuses, il doit traverser de nombreuses couches de terre arable, il se trouve en contact avec des matières organiques, il se réduit plus ou moins complétement, et la quantité d'acide sulfurique ne correspond pas aux proportions de chaux et de potasse qu'on retrouve dans les cendres.

Les recherches précédentes indiquent quel est, d'après nous, le mode d'action du plâtre sur la terre arable. Agit-il aussi sur les feuilles elles-mêmes, exerce-t-il une influence quelconque sur les végétaux autrement qu'en facilitant l'absorption de l'ammoniaque, de la potasse et de la chaux ? Cela est possible, nous n'avons pas dirigé nos recherches de ce côté, et bien que l'influence des principes minéraux sur le développement de la matière végétale soit des plus sensibles, les travaux n'ont pas encore été assez suivis dans cette direction pour qu'on puisse rien affirmer à l'égard de l'influence particulière du sulfate de chaux.

Quelques personnes soutiennent encore que le plâtre sert à fournir aux plantes le soufre que renferment quelques-uns de leurs principes immédiats; on a répondu si souvent à cette opinion que nous n'aurions pas cru devoir y revenir, si, dans la discussion qui a eu lieu récemment devant la Société chimique, cette objection n'avait été présentée. Nous rappellerons, en un seul mot, que, déjà en 1844, on avait préconisé cette manière de voir, mais qu'il a fallu bientôt l'abandonner devant

ce fait très-simple, que les plantes qui bénéficient notoirem l'influence du plâtre ne renferment pas plus de soufre que ce lesquelles il ne produit aucun effet (1).

En résumé, des faits établis dans ce mémoire on peut conclu

1° Comme je l'avais établi dès mes premières recherches, le agit sur la terre arable en mobilisant la potasse qui s'y trouve o qu'y apportent les engrais;

2° Il agit de la même façon sur l'ammoniaque;

3° Cet effet semble dû à la transformation des carbonates, faci absorbés, en sulfates, moins bien retenus par les matières argi

4° Les alcalis mobilisés par le plâtre pénètrent dans les c profondes du sol où arrivent les racines des légumineuses, d'oi sulte que le plâtre, enlevant aux couches superficielles quelqu des principes que ces couches renferment, ne peut être d'aucu lité aux plantes qui, comme les céréales, végètent dans ces c superficielles;

5° Les sulfates qui pénètrent dans la terre arable y sont décor plus ou moins rapidement, et après être descendus à une profo plus grande que n'auraient pu le faire les carbonates, sont rédu les matières organiques du sol, et les bases, ramenées peu à peu à de carbonates, pénètrent surtout sous cette forme dans les végét

6° Enfin, comme l'ont établi plusieurs observateurs, le plât aussi par la chaux qu'il renferme, et celle-ci, transformée en car de chaux chimiquement divisé, par conséquent très-soluble l'acide carbonique, peut être facilement dissoute;

7° Il est probable que le plâtre agit surtout dans les terres argi qui retiennent très-complétement les alcalis;

8° Il doit produire surtout un effet utile sur les plantes seml aux légumineuses qui, renfermant dans leurs cendres de la ch de la potasse, enfoncent leurs racines dans le sol à des profo considérables.

(1) Boussingault, *Economie rurale*, 1re édit. 1844, t. II, p. 233.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la vapeur anomale du sel ammoniac, par M. C. THAN (1).

On sait que M. Pébal et MM. Wanklyn et Robinson ont émis l'opinion que les vapeurs du sel ammoniac, du perchlorure de phosphore et de l'acide sulfurique hydraté étaient des mélanges de vapeurs, formés par les produits de décomposition de ces combinaisons.

Les expériences entreprises par ces chimistes étaient fondées sur une application ingénieuse des lois de la diffusion, et semblent avoir démontré la réalité des densités de vapeurs anomales admises par plusieurs chimistes distingués. M. H. Deville (2) a élevé des objections contre la justesse de ces conclusions, et a fait connaître une expérience destinée à les combattre. Ayant fait arriver dans un espace chauffé à 350° par la vapeur de mercure, des gaz chlorhydrique et ammoniac, il a constaté, à l'aide d'un thermomètre à l'air, que la température s'est élevée à 394°,5, et en a tiré la conclusion que non-seulement le sel ammoniac ne se décompose pas à 350°, mais encore que ses éléments s'unissent à cette température en dégageant de la chaleur. La vapeur du sel ammoniac représente donc, d'après lui, une vraie combinaison et non un mélange de gaz chlorhydrique et ammoniac.

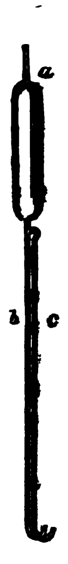
L'auteur a répété l'expérience de M. H. Deville, en prenant la précaution de chauffer d'abord à 350° les deux gaz chlorhydrique et ammoniac, avant de les mélanger. Il s'est assuré que le gaz chlorhydrique se décompose partiellement en présence du mercure bouillant, en dégageant une petite quantité d'hydrogène (3). Cette circonstance l'a conduit à adopter la disposition suivante pour faire l'expérience dont il s'agit :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 1. [Nouv. sér., t. LV.] Août 1864.

(2) *Voir* l'extrait du mémoire de M. H. Deville dans ce volume, p. 11.

(3) MM. H. Deville et Pébal ont, depuis, démontré le contraire. Voir dans ce volume, p. 18.

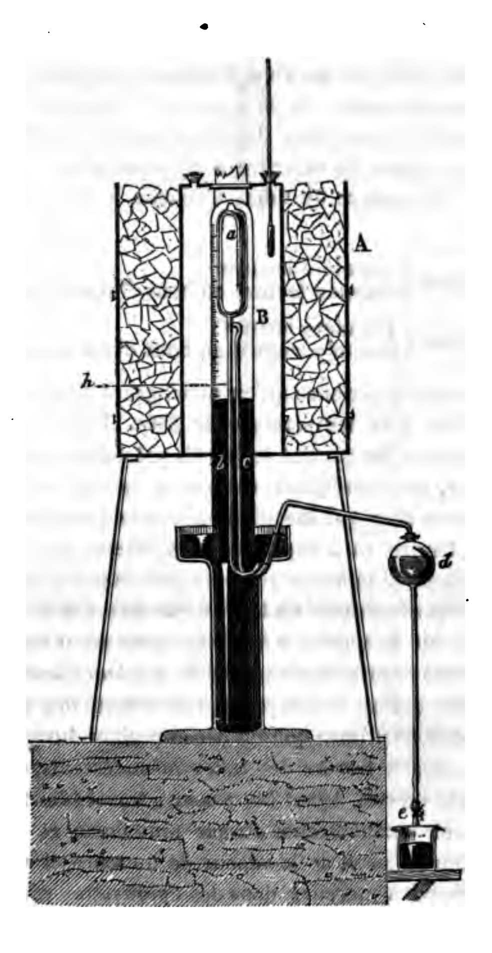
Un tube *a* ayant été rempli de gaz chlorhydrique sec, on a fendu la pointe en *a*. L'extrémité ouverte des deux tubes *b* et *c* a été fermée



à l'aide de tubes en caoutchouc, bouchés par des tubes de verre pleins. Le tube, ainsi préparé, a été placé dans un autre tube B (diamètre, 3 centimètres) rempli de mercure, et muni d'une échelle graduée en millimètres (*fig.* 2). Les deux tubes ont été disposés verticalement dans une cuve à mercure cylindrique et maintenus dans cette position à l'aide de supports en fer. Ils ont été chauffés dans un bain d'air, à l'aide d'un fourneau de Natanson A, dont ils formaient l'axe en quelque sorte. Les parois cylindriques de ce fourneau sont fendues parallèlement sur deux points opposés et sur toute la hauteur, et les fentes parallèles du cylindre intérieur, qui sert de bain d'air, sont bouchées par des plaques de verre, disposition qui permet de voir les tubes et l'échelle graduée à travers le fourneau. Le tube *b* ayant été débouché sous le mercure, on a mis l'extrémité du tube *c* en communication avec une boule *d* entièrement remplie de mercure, comme l'était aussi le tube vertical soudé à cette boule et dont l'extrémité inférieure était fermée par un robinet à pince *e*.

Les choses étant ainsi disposées, le fourneau a été chauffé de telle sorte que la température du bain d'air se maintînt assez constante entre 350 et 360°. Pendant ce temps on a fait passer dans le tube B, l'

l'un gazomètre à mercure, du gaz ammoniac jusqu'à ce que la e des tubes *b* et *c* eût dépassé le niveau du mercure. Quant au



:hlorhydrique, il s'est dilaté et s'est échappé partiellement par le : *b*.

our établir l'égalité de pression entre le gaz acide chlorhydrique tenu dans le tube *a* et le gaz ammoniac contenu dans le tude gra- : B, on a aspiré le premier gaz dans la boule *d*, en ouvrant avec caution le robinet *e* jusqu'à ce que le niveau du mercure se fût vé en *h* dans le tube *b*. A ce moment on a enlevé le tube de caout-

chouc en *c*, de telle sorte que le mercure s'est élevé aussi dans la branche *c*. En déplaçant avec précaution le vase intérieur, on a établi le niveau dans les trois tubes ; puis, la lecture ayant été faite, on a imprimé au tube *a* un choc assez fort contre les parois du tube B, pour casser le premier tube. Le gaz chlorhydrique s'est donc mêlé instantanément au gaz ammoniac, et cela sans qu'il en résultât le moindre nuage, preuve qu'aucune trace de sel ammoniac ne s'est déposée à l'état solide. Le niveau du mercure a été observé quelques instants avant et après la fracture du tube. L'échelle a dû être lue de haut en bas.

Avant la fracture	première lecture	215mm
	seconde lecture au bout d'une minute	213mm
Après la fracture	première lectnre	212mm
	seconde lecture au bout d'une minute	209mm

Il résulte de cette expérience qu'en mélangeant des gaz chlorhydrique et ammoniac à la température de 350°, il n'y a aucune augmention de volume si les gaz ont été portés préalablement à cette température, et que, par conséquent, ces gaz se mêlent sans dégagement de chaleur, comme deux gaz inertes, et n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre. On a répété cette expérience entre 330 et 340°. Dans ces conditions, le mercure remonte dans le tube, et l'on aperçoit au bout de quelques minutes un léger dépôt de sel ammoniac, preuve que les gaz peuvent se combiner à une température inférieure à 350°.

L'auteur indique ensuite une expérience par laquelle il prouve que le gaz ammoniac qui se décompose partiellement au rouge vif en azote et hydrogène n'éprouve qu'une décomposition insignifiante lorsqu'on le fait passer à travers des tubes incandescents, après l'avoir mêlé avec des gaz inertes. Ayant fait passer à travers des tubes de porcelaine fortement incandescents du gaz ammoniac et de la vapeur d'eau, du gaz ammoniac et de la vapeur de mercure, il a recueilli les produits sur la cuve à mercure dans des éprouvettes remplies d'eau. Dans ces expériences il a obtenu les résultats suivants :

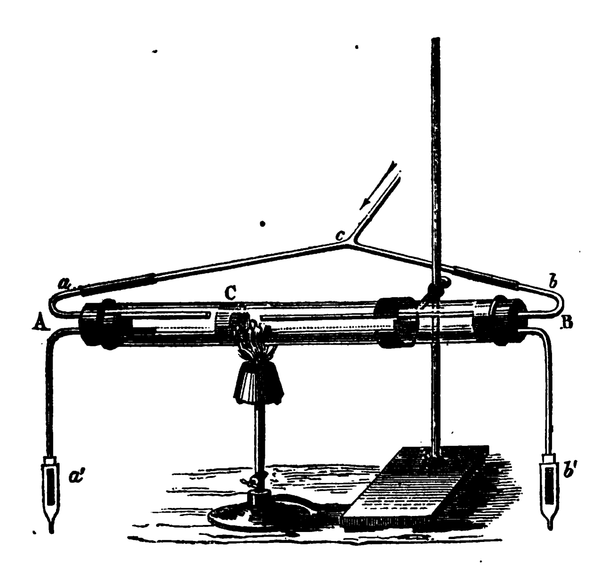
Sur 1,000 parties d'ammoniaque, ont été décomposées par la chaleur :

Dans le premier tube (gaz ammoniac pur)	14,08	parties.
Dans le second tube (gaz ammoniac et vapeur d'eau)	0,35	—
Dans le troisième tube (gaz ammoniac et vapeur de mercure)	0,68	—

On sait que MM. H. Deville et Troost ont observé que la vapeur de

sel ammoniac reste inaltérée à des températures où l'ammoniaque elle-même se décompose, et en ont conclu que cette vapeur constitue une vraie combinaison chimique. Les expériences qui viennent d'être rapportées semblent infirmer cette conclusion, en montrant qu'un gaz étranger mélangé à l'ammoniaque lui donne de la stabilité, sans qu'on puisse supposer que ce gaz exerce une action chimique.

L'auteur indique ensuite une modification qu'il convient d'apporter à la disposition de l'appareil de M. Pébal pour prouver la dissociation de la vapeur du sel ammoniac. Cette disposition est représentée par la figure ci-dessous.



Elle consiste à placer le sel ammoniac dans un tube horizontal où l'on a introduit préalablement un tampon d'amiante C. On fait arriver un courant d'azote sec par le tube c, et l'on dispose un papier de tournesol rouge en *a'*, un papier de tournesol bleu en *b'*. En chauffant vivement le sel ammoniac à l'aide d'une lampe à gaz, on voit le changement de couleur du papier se manifester de la manière la plus évidente au bout de quelques secondes déjà.

M. Than rappelle d'ailleurs des expériences de M. Fittig qui prouvent que le sel ammoniac se dédouble partiellement en ammoniaque et en acide chlorhydrique par l'ébullition de sa solution aqueuse.

Effets chimiques de la lumière du magnésium,
par M. LALLEMANT (1).

M. le professeur Lallemant, de Versailles, a réalisé la synthèse de l'acide hydrochlorique sous l'influence de la lumière du magnésium. L'explosion a eu lieu comme sous l'action de la lumière solaire.

M. Mathieu Plessy a imaginé d'employer la lumière du magnésium pour éclairer les cavités profondes, notamment le larynx et en permettre ainsi la facile exploration.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur une combinaison d'acide chloronitreux et d'acide sulfurique anhydre, par M. R. WEBER (2).

L'acide chloronitreux, qui se trouve parmi les vapeurs résultant de la décomposition de l'eau régale et qui peut former des combinaisons cristallisées avec les chlorures métalliques volatils, forme avec l'acide sulfurique anhydre une combinaison blanche cristallisable. Pour l'obtenir, on fait arriver dans un ballon dont l'ouverture est rodée, et qui renferme de l'acide sulfurique anhydre maintenu liquide, les gaz provenant de la décomposition de l'eau régale, convenablement desséchés; le tube qui amène ces gaz traverse une plaque de verre s'appliquant exactement sur les bords rodés du ballon ; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, aussi faut-il refroidir et modérer l'accès du gaz chloronitreux. Les parois du ballon se recouvrent d'un liquide huileux qui se rassemble au fond ; il faut alors chauffer légèrement le ballon pour que tout l'acide sulfurique anhydre puisse être transformé.

La combinaison, ainsi obtenue, est cristallisée en lamelles blanches, fusibles, se colorant en jaune par l'action de la chaleur, puis se décomposant par la distillation ; elle est déliquescente et l'eau la décompose en acide sulfurique, acide chlorhydrique et bioxyde d'azote.

La composition de ce corps est exprimée par la formule

$$2SO^3 + AzO^2Cl.$$

(1) *Les Mondes*, t. VII, p. 353.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 249. 1864. n° 20.

Son avidité pour l'eau est si forte qu'elle enlève celle-ci à l'acide sulrique monohydraté; lorsqu'on met ces deux corps en contact, il produit un dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique, et si on distille, on recueille un liquide incolore qui constitue la combinaison d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique $2SO^3 + ClH$ décrite par M. Williamson.

Une solution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté attaque pas la combinaison chloronitreuse.

Cette même solution absorbe le gaz chloronitreux en produisant un liquide oléagineux d'un jaune rougeâtre, incristallisable.

Transformation du protoxyde d'azote en azotate d'ammoniaque, par M. J. PERSOZ (1).

Il résulterait de l'expérience de M. Persoz que, sous l'action de la potasse à une certaine température, le protoxyde d'azote et l'eau réagissant l'un sur l'autre régénèrent l'azotate d'ammoniaque ou plutôt les produits immédiats, l'acide azotique se fixant sur la potasse et l'ammoniaque se dégageant.

Cette synthèse, qui rappelle celle de l'alcool par M. Berthelot, présente un haut intérêt; il serait à désirer que M. Persoz opérât, comme l'a fait M. Berthelot, sur un gaz obtenu d'un produit autre que celui qui doit résulter de la synthèse, ou tout au moins que le gaz employé ne provînt pas directement de la source sans purification préalable.

M. Persoz recueille dans la dissolution de potasse le protoxyde d'azote tel qu'il émane de l'azotate d'ammoniaque en décomposition ; on peut craindre que du sel ammoniacal lui-même ait pu être entraîné avec le gaz.

Ce doute que laisse l'expérience, telle que l'auteur l'a décrite, a été évidemment levé dans les expériences de contrôle que l'auteur a dû certainement faire (2). Bw.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, par M. SCHŒNBEIN (3).

1° *Dans quelle proportion a lieu l'absorption de l'oxygène, dans les oxydations lentes, par les matières oxydables contenues dans l'eau.* — Cette

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 443 (1865).

(2) M. Berthelot a exposé à la Société philomatique (séance du 8 août 1857, *Bulletin*, p. 121) des expériences, desquelles il résulte que le protoxyde d'azote n'exerce aucune action sur la chaux iodée, ni sur les solutions alcalines.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 24. 1864. N° 17.

partie du mémoire de M. Schœnbein, n'étant pas susceptible d'analyse, nous sommes obligé de renvoyer le lecteur au mémoire original.

2° *Action de l'oxygène sur le thallium.* — L'oxygène ordinaire, parfaitement sec, n'attaque pas le thallium, mais il n'en est pas de même de l'ozone qui le transforme rapidement en peroxyde TlO^3, encore cette action est-elle assez lente lorsque l'ozone n'est pas humide. On met cette oxydation en évidence en déposant sur un papier des traces de thallium métallique; ces raies brunissent dès qu'on met le papier dans une atmosphère d'oxygène ozoné.

Le protoxyde de thallium est aussi rapidement peroxydé par l'ozone ; cette oxydation se manifeste très-visiblement en employant le même moyen que pour le thallium métallique. Le carbonate de protoxyde de thallium se comporte comme l'oxyde lui-même, seulement l'oxydation est plus lente. Avec les autres sels de thallium il n'y a pas d'oxydation.

L'ozone en combinaison, comme dans dans le permanganate de potasse, agit comme l'ozone libre, en peroxydant l'oxyde de thallium ou ses sels (1), en mettant à nu du peroxyde de thallium et du peroxyde de manganèse; les hypochlorites agissent de même. L'eau oxygénée agit sur le peroxyde de thallium en dégageant de l'oxygène, les deux corps sont réduits, ce qui classe le peroxyde de thallium parmi les ozonides et le distingue du peroxyde de potassium qui n'est pas réduit dans les mêmes circonstances. L'auteur a observé dans cette action la formation d'un oxyde jaune de thallium, insoluble, qu'il suppose être le sesquioxyde.

Lorsque l'on met un fragment de thallium métallique dans de l'eau oxygénée, il se peroxyde d'abord, mais bientôt on voit se dégager des bulles d'oxygène et le peroxyde formé est ramené à l'état de protoxyde ; ce n'est donc pas le thallium qui réduit l'eau oxygénée, mais bien le peroxyde formé d'abord.

Un amalgame renfermant 0,5 p. % de thallium étant agité avec de l'eau aciduléc d'acide sulfurique et de l'oxygène ordinaire, donne très-promptement naissance à de l'eau oxygénée; agité avec de l'eau pure et de l'oxygène, cet amalgame ne développe pas d'eau oxygénée ; il se forme seulement du protoxyde de thallium, et si on laisse ce même amalgame, humide, au contact de l'air, l'eau se remplit bientôt de paillettes de peroxyde de thallium. Après avoir fait connaître ces

(1) J'emploie depuis deux ans le permanganate de potasse pour doser le thallium, car l'oxydation est instantanée; seulement, dans ce cas, comme on opère en présence d'acide chlorhydrique, les oxydes de thallium et de manganèse restent dissous. J'ai déjà fait connaître aussi l'action de l'eau oxygénée sur le peroxyde de thallium. Ed. W.

xpériences, l'auteur les discute en s'appuyant sur sa théorie particuère de l'oxygène.

Le chlore agit sur la solution d'oxyde de thallium en produisant du eroxyde de thallium, qui disparaît de nouveau par un excès de chlore; auteur pense que 2Cl agissent sur 3TlO en produisant du protochlorure de thallium 2TlCl et du peroxyde TlO^3; par l'action prolongée lu chlore, ces deux corps se transforment en perchlorure. Le brome agit de même.

Les sels de peroxyde de thallium bleuissent l'empois ioduré d'amidon.

3° *Action de l'oxygène sur le plomb.* — Le plomb est transformé en bioxyde par l'action de l'ozone libre ou en combinaison (permanganate, hypochlorites); il en est de même du protoxyde de plomb.

Du plomb métallique, bien brillant, mis en contact avec HO^2 ne la décompose pas au premier moment, mais, après quelque temps, il se recouvre d'une couche brunâtre, en même temps que de petites bulles se détachent de sa surface ainsi ternie; lorsque l'action est terminée, le métal est recouvert d'une couche jaune qui bleuit encore l'empois ioduré d'amidon, ce que ne fait pas le protoxyde; on peut donc admettre que c'est un oxyde plus oxygéné que PbO. Il résulte de cette expérience que ce n'est pas le plomb qui décompose l'eau oxygénée, mais le peroxyde PbO^2 qui a d'abord pris naissance.

L'hydrate de protoxyde de plomb se transforme en peroxyde lorsqu'on le met en présence d'eau oxygénée; si cette dernière est en excès, e peroxyde formé se décompose de nouveau en même temps que HO^2; e fait devient manifeste lorsqu'on ajoute un alcali à un mélange l'eau oxygénée et d'un sel de plomb; ce caractère est très-sensible et peut servir à reconnaître le plomb. Le massicot (oxyde anhydre) se comporte comme l'hydrate de protoxyde de plomb.

Le protoxyde de plomb ne se comporte donc pas dans ces circonstances comme le protoxyde de thallium qui n'est pas modifié par l'eau oxygénée.

Lorsqu'on agite avec de l'eau et de l'oxygène ordinaire du plomb précipité par le zinc et convenablement lavé, l'eau devient laiteuse, puis jaunâtre, et possède la propriété de bleuir l'emplois ioduré d'amidon; il se forme donc encore ici un oxyde supérieur au protoxyde, il ne se forme pas d'eau oxygénée. L'amalgame de plomb agité avec de l'eau acidulée et de l'oxygène ordinaire, donne au contraire naissance à de l'eau oxygénée. Nous ne pouvons pas suivre l'auteur dans la discussion détaillée de ces oxydations.

4° *Action de l'oxygène sur le nickel.* — L'ozone n'agit que lentement

sur le nickel, mais le transforme toujours en peroxyde; les hypochlorites agissent de même, et le protoxyde de nickel subit la même oxydation.

D'après Thénard, l'eau oxygénée est décomposée par le nickel sans que celui-ci soit modifié; suivant M. Schœnbein, ce métal serait néanmoins oxydé, mais il est d'accord avec Thénard pour admettre que l'eau oxygénée transforme le protoxyde de nickel en peroxyde. Ce peroxyde agit sur un excès d'eau oxygénée en la décomposant et en se réduisant lui-même.

On admet généralement que l'oxygène, même humide, n'agit pas sur le nickel; l'auteur trouve qu'il n'en est pas ainsi et que sa surface subit une oxydation; l'oxyde formé est du peroxyde; cette oxydation, qui est peu profonde dans les circonstances ordinaires, est beaucoup facilitée si on humecte le métal avec de l'eau acidulée. L'hydrate de protoxyde de nickel subit aussi une oxydation à l'air humide.

Ces faits sont tout à fait analogues à ceux que l'on observe avec le plomb.

5° *Action de l'oxygène sur le cobalt.* — Les faits observés par l'auteur sont la reproduction de ce qui se passe pour le nickel.

6° *Action de l'oxygène sur le bismuth.* — Cette action est analogue à celle exercée sur le plomb, le nickel, etc., seulement beaucoup plus lente.

Le peroxyde de bismuth (BiO^5) agit sur l'eau oxygénée, mais sa réduction n'est pas constatée; il cesse d'agir avant d'être entièrement transformé en oxyde BiO^3.

7° *Sur quelques nouveaux réactifs de l'eau oxygénée.* — Les faits qui précèdent montrent que les hydrates basiques de plomb, de nickel, etc., mis en présence de l'eau oxygénée commencent par subir une oxydation et u'ils sont susceptibles alors de bleuir l'empois ioduré d'amidon.

Pour retrouver de petites quantités d'eau oxygénée à l'aide de ces hydrates, M. Schœnbein opère comme il suit : il ajoute une ou deux gouttes d'un sel de plomb, de nickel, etc., dans la liqueur où il veut rechercher HO^2, puis quelques gouttes de potasse et de l'empois ioduré, qu'il sature ensuite par de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique; il se produit une coloration bleue dans le cas où la liqueur à essayer renferme de l'eau oxygénée.

Combinaison nouvelle d'eau et de carbonate de chaux, par M. J. PELOUZE (1).

Le précipité obtenu par l'action de l'acide carbonique sur l'eau de haux ou le sucrate de chaux, ou même par double décomposition une basse température (0° ou + 1 ou 2°), renferme 6 équivalents 'eau; il se déshydrate dès que la température s'élève; si le changenent de température est brusque, il tombe en déliquescence; s'il est ent, il s'effleurit.

Entre les limites de 0 et de 30°, on obtient des carbonates à proporions d'eau variable. (M. Pelouze en a obtenu un, en 1831, à la temérature de + 7 à 8° par la réaction de l'acide carbonique sur le surate de chaux.) Ces carbonates hydratés sont-ils définis? sont-ce des nélanges de carbonate à 6 équivalents d'eau et de carbonate sec? 'est ce que l'auteur se réserve de dire dans un second mémoire; un xamen au microscope et, s'il y a lieu, une mesure d'angles résoudront acilement la difficulté.

L'auteur termine par cette réflexion :

« Nous sommes habitués à voir des sels solubles cristallisés avec des roportions d'eau différentes et qui diminuent, en général, à mesure ue la température à laquelle ils sont formés s'élève; mais on comprend que des sels insolubles, comme le carbonate de chaux, se refusent à des combinaisons avec l'eau, ou montrent pour celle-ci une affinité bien autrement difficile à mettre en jeu. A ce point de vue, le mode de formation des composés d'eau et de carbonate de chaux présente un intérêt tout particulier. » Bw.

Sur le sulfure de mercure et sur quelques combinaisons de ce sulfure, par M. BARFOED (2).

Nous ne pouvons donner que les conclusions de ce travail qui est assez étendu :

Le précipité noir que les sels mercureux donnent avec l'hydrogène sulfuré ou avec le sulfure d'ammonium incolore (AmS), n'est pas une véritable combinaison Hg^2S, mais un mélange de sulfure HgS avec du mercure métallique. Cette manière de voir, ainsi que le remarque l'auteur, a déjà été émise autrefois par M. Guibourt (3).

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 429 (1865).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 230. 1864. N° 20.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. I (1816).

Ce précipité noir est attaqué par l'acide azotique; le mercure libre est oxydé et donne de l'azotate mercureux ou mercurique, suivant les circonstances; si c'est le sel mercurique qui prend naissance, on obtient une combinaison $HgO,AzO^5 + 2\,HgS$ qui est insoluble et de l'azotate mercurique qui se dissout.

L'azotate $HgO,AzO^5 + 2\,HgS$ qui se forme encore dans d'autres circonstances est insoluble dans l'acide azotique; l'acide chlorhydrique le transforme immédiatement en chlorosulfure jaune $HgCl,2HgS$, mais sous l'influence de la chaleur il se décompose complétement en donnant du soufre et de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique moyennement concentré transforme la combinaison d'azotate et de sulfure en $HgOSO^3 + 2\,HgS$. L'acide sulfurique à 1,84 de densité le décompose en donnant de l'acide sulfureux et du sulfate mercurique.

Le sulfure noir de mercure n'est pas sensiblement attaqué par l'acide azotique, dans les circonstances ordinaires; mais par un contact prolongé, à chaud, le sulfure se transforme en sulfate sulfuré blanc insoluble.

Le sulfure de mercure est insoluble dans le sulfhydrate de sulfure de sodium, mais on sait qu'il se dissout dans le *sulfure de sodium* (quoique insoluble dans le sulfure ammonique); aussi cette solution est-elle précipitée par l'hydrogène sulfuré.

Ces résultats sont assez intéressants au point de vue analytique. Ainsi lorsqu'on a un mélange de sulfures de mercure, de cuivre, d'argent, etc., insolubles dans le sulfure ammonique, on ne pourra pas en séparer le sulfure de mercure par l'acide azotique si le mercure se trouvait primitivement à l'état d'oxydule, car dans ce cas la moitié du mercure, contenue dans le sulfure, se dissout dans l'acide azotique; il faudra donc ramener d'abord le mercure à l'état de combinaison mercurique, avant de traiter par l'hydrogène sulfuré, ou bien faire digérer les sulfures avec du sulfhydrate ammonique avant de les traiter par l'acide azotique afin que tout le mercure soit transformé en sulfure HgS.

Sur les propriétés du protochlorure de cuivre, par M. WOEHLER (1).

On sait que le protochlorure de cuivre blanc se colore à la lumière. Lorsqu'il est cristallisé en tétraèdres, il donne facilement lieu à ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 373. [Nouv. sér., t. LIV.] Juin 1864.

omène. Des cristaux exposés à la lumière directe du soleil de- ıent, après cinq minutes déjà, rouges comme du cuivre et présen- l'éclat métallique ; c'est au point qu'on les prendrait pour du 'e métallique. Pour empêcher l'oxydation, il faut conserver les ıux dans une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. L'altération ieu qu'à la surface, car la couche extérieure devient opaque et in- pte la lumière.

ur opérer la transformation d'une manière complète, il convient roduire, dans de longs tubes qu'on agite sans cesse, une dissolu- d'acide sulfureux tenant en suspension de petites quantités du ure. L'auteur pense que ce nouveau corps est un oxychlorure rend naissance en même temps que de l'acide chlorhydrique. de sulfureux n'est pour rien dans cette réaction, l'eau produirait ême effet. La lumière n'a pas d'action sur le chlorure fondu et /us à la loupe, les cristaux de chlorure altéré sont transparents et entent une coloration bleue. A l'air, ils se transforment aussi rapi- ent que les cristaux blancs en oxychlorure vert. Ils sont solubles l'acide chlorhydrique, la potasse donne un précipité d'hydrate de xyde.

meilleur moyen de préparer le protochlorure cristallin consiste e une dissolution aqueuse de sulfate de cuivre et de chlorure de ım à équivalents égaux et à y diriger un courant de gaz acide sul- ıx. Le chlorure se sépare sous forme d'une poudre blanche com- de petits tétraèdres qu'on lave par décantation avec de l'acide reux aqueux. On ne saurait laver sans décomposition le chlorure de l'eau pure, qui le colore d'abord en jaune, puis en brun clair iolet. L'eau bouillante l'altère aussi; il devient jaune, puis rouge ıe. Le produit de décomposition qui semble être un hydrate d'oxy- rure prend une coloration verte au contact de l'air au bout de de temps.

Sur les combinaisons des ammoniums métalliques,
par M. W. WEYL (1).

auteur a réussi à combiner l'ammoniaque et l'oxyde de mercure e basse température et sous forte pression, et à obtenir ainsi une ammonio-mercurique renfermant 4 équivalents de mercure et 1 valent d'ammoniaque, et analogue à la base ammonio-mercurique uverte par M. Millon. Préparée à l'abri de la lumière, cette base

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXXI, p. 601. N° 4.

offre la couleur jaune de l'oxyde de mercure. Elle se décompose à la lumière avec élimination de mercure. Exposée à l'air elle en attire rapidement l'acide carbonique, mais perd aussi de l'ammoniaque.

Chauffée brusquement sur la lame de platine, elle brunit, puis détone avec violence. En chauffant cette base à 100°, dans un courant de gaz ammoniac sec, on parvient à lui enlever 3 équivalents d'eau et à la convertir en *oxyde de tétramercurammonium*

$$AzHg^4O.$$

Ce dernier constitue un corps brun qui se décompose à la lumière et dégage de l'ammoniaque au contact de l'air humide. Il possède une grande tendance à se décomposer avec explosion. On réussit à le décomposer lentement, après l'avoir mélangé avec une grande quantité d'oxyde de cuivre. On parvient ainsi à démontrer l'absence de l'hydrogène dans la combinaison. Celle-ci possède les propriétés d'une base. Lorsqu'on la traite par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, elle se combine avec cet acide, en augmentant de volume mais sans changer d'aspect. Le produit de la combinaison est insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans l'acide chlorhydrique. Soumis à l'ébullition avec de la potasse ou avec du chlorure de potassium, il dégage de l'ammoniaque. Il constitue le chlorure de tétramercurammonium $AzHg^4Cl$. Chauffé sur la lame de platine il fait explosion comme l'oxyde, mais non avec la même violence.

En terminant, l'auteur décrit une belle expérience relative à la combinaison de l'ammoniaque avec le potassium qui constitue un ammonium métallique $Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\K\end{matrix}\right.$ (1). Il a obtenu cette combinaison en faisant réagir l'ammoniaque sur le potassium sous pression. Pour cela il a introduit dans l'une des branches d'un tube de Faraday des morceaux de potassium, puis dans l'autre branche du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac; puis il a fermé à la lampe l'extrémité et a plongé le coude renfermant le chlorure d'argent dans un bain de chlorure de calcium. En élevant peu à peu la température de ce dernier jusqu'au point d'ébullition, il a vu les morceaux de potassium se gonfler, de petits globules brillants sortir de la masse du métal et le couvrir tout entier, en prenant une teinte bronzée, en même temps que le tout

(1) Ou plutôt $\left[Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\K\end{matrix}\right.\right]^2$ analogue à K^2.

se liquéfiait. La formation de ce métal liquide donne lieu à un dégagement de chaleur. Il convient donc de plonger dans l'eau froide la branche qui renferme le potassium. Le nouveau corps recouvre en partie la paroi intérieure du tube, tandis qu'une autre partie se rassemble au fond du coude sous la forme d'un liquide mobile. Celui-ci est opaque. Sous l'incidence perpendiculaire, il montre un éclat métallique et une couleur rouge de cuivre foncé, quelquefois pourpre. Sous des incidences très-obliques, il offre la couleur du laiton, avec une teinte verdâtre. La réaction terminée, si l'on laisse refroidir le coude qui renferme le chlorure d'argent, la combinaison de potassium et d'ammoniaque se résout de nouveau en ses éléments constitutifs, et cette décomposition est terminée dans l'espace d'un jour.

Le sodium se comporte comme le potassium sous l'influence du gaz ammoniac comprimé. Les ammoniums métalliques AzH^3K et AzH^3Na peuvent s'amalgamer avec le mercure. Les amalgames constituent une masse homogène, présentant l'éclat métallique et la couleur rougeâtre d'un bronze riche en cuivre, là où ils revêtent la paroi intérieure du tube.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la séparation de la thorine, par M. R. HERMANN (1).

M. Chydenius a fait la remarque que la thorine est précipitée par l'hyposulfite de soude, incomplétement à la vérité, mais que la cérine ne l'est point. L'auteur a repris cette étude au point de vue analytique, et il a reconnu que les sulfates de cérine, de lanthane et de didyme, dissous dans 100 parties d'eau, ne sont pas précipités par l'addition de 4 parties d'hyposulfite de soude; le sulfate de thorine, au contraire, dans les mêmes circonstances, donne immédiatement un précipité qui augmente sous l'influence de la chaleur et qui finit par former un dépôt caséiforme.

Ce précipité n'est pas un hyposulfite double, mais simplement de l'hyposulfite de thorine qui, soumis à la calcination, laisse un résidu de thorine pure. La liqueur d'où s'est séparé ce précipité renferme encore de la thorine précipitable par l'ammoniaque; cette seconde portion forme environ le douzième de la thorine existant dans la solu-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 106. N° 18 (1864).

tion primitive. L'hyposulfite de thorine est néanmoins complétement insoluble dans l'eau et peut très-bien être soumis à des lavages; il peut donc servir à doser la thorine en présence des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme, pourvu que l'on fasse subir une correction aux résultats obtenus. Il est nécessaire, en outre, que le cérium soit ramené, par la calcination, à l'état de protoxyde, s'il n'y est déjà.

Sur la composition de la monazite. En employant ce procédé, l'auteur a reconnu dans la monazite la présence de 32,42 p. $^0/_0$ de thorine. Cette base, que l'on ne retirait jusqu'à présent que de la thorite et de l'orangite, pourra donc aussi, par ce moyen, être extraite de la monazite, minéral plus abondant que les précédents. La monazite se rencontre notamment dans l'Amérique du Nord, accompagnant la tourmaline et le zircon; on la rencontre aussi dans la Nouvelle-Grenade; mais elle abonde surtout en Russie, aux environs de Miask, où l'on en trouve des cristaux isolés, d'un certain volume, ou disséminée dans le granite. Sa densité est égale à 5,142. Elle renferme pour 100 parties:

		Oxygène.	
Acide phosphorique	28,15	15,77	
Thorine	32,42	3,93	
Oxydes de cérium, de lanthane et de didyme	35,85	5,21	5,65
Chaux	1,55	0,44	
Oxyde d'étain	traces.		
Eau	1,50		
	99,47		

Cette composition conduit à la formule :

$$2\,(3ThO,PhO^5) + 3\,(3RO^3,PhO^5),(RO \text{ étant } = CeO,LaO,DiO,CaO).$$

L'équivalent adopté par l'auteur est celui qu'a indiqué M. Delafontaine, c'est-à-dire 823, et non 844,9, qui est celui de Berzelius.

L'auteur s'est assuré de la pureté de la thorine obtenue dans ces circonstances.

De la dialyse appliquée à la recherche des substances toxiques, par M. RÉVEIL (1).

M. Réveil résume un travail dans lequel il s'est proposé l'étude de la dialyse au point de vue de la toxicologie. Voici ces conclusions (2).

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 453 (1865).

(2) Il me semble qu'elles conduisent à dissuader de recourir à la dialyse dans les cas de recherches chimico-légales. Je m'étais déjà formé cette opinion; ce que l'on va lire m'y confirme. Bw.

1° La dialyse, c'est-à-dire la séparation des substances cristalloïdes 'avec les colloïdes, au moyen d'une membrane ou de vases poreux, eut être appliquée, dans quelques cas, avec avantage à la recherche lés poisons et à leur séparation d'avec les matières organiques.

2° La présence des matières grasses est un obstacle à la séparation, nais cet obstacle n'est pas absolu; il est d'autant plus grand que leur proportion est plus considérable et qu'elles sont plus divisées (émulsionnées).

3° La séparation des colloïdes des cristalloïdes est d'autant plus rapide qu'il existe une grande différence de température entre les deux liquides, celui du dialyseur et celui du récipient, quoique l'équilibre ne tarde pas à s'établir.

4° La présence des substances albumineuses est un obstacle beaucoup plus puissant lorsqu'il s'agit de poisons qui peuvent contracter avec elles des combinaisons insolubles; tels sont les sels de cuivre, de mercure, de fer, de plomb, d'étain, etc. Il faut dans ces cas, et lorsque la dialyse aura donné des résultats négatifs, porter le liquide à l'ébullition en présence d'un acide (azotique, chlorhydrique), séparer le coagulum, le diviser, le faire bouillir avec de l'eau acidulée par le même acide, recueillir les liquides, les réunir et les soumettre au dialyseur.

5° La présence des substances albumineuses n'est pas aussi nuisible avec les substances non capables de se combiner avec elles; tels sont les alcalis organiques, les acides arsénieux et arsénique, les arsénites, les arséniates et les cyanures alcalins, etc. Toutefois, la dialyse s'effectue mieux et plus rapidement lorsqu'on opère la séparation préalable par l'eau acidulée et l'ébullition; il faut, dans tous les cas, agir sur les résidus coagulés.

6° Qu'elles que soient les précautions prises dans les opérations, la séparation des matières toxiques cristalloïdes n'est jamais assez absolue pour qu'on puisse agir directement sur le produit dialysé au moyen les réactifs ordinaires.

7° La séparation des alcalis organiques tenus en dissolution dans les iquides d'origine animale (lait, urine, sang, bile, bouillon, etc.) se ait lentement et d'une manière spéciale pour chacun d'eux. Le pasage se continue quelquefois pendant cinq à dix jours; on hâte cette paration en changeant l'eau du vase inférieur et la membrane du ptum toutes les vingt-quatre heures.

8° La présence des alcalis organiques peut être constatée dans le uide dialysé au moyen de l'iodure double de mercure et de potasim; et lorsqu'on agit sur un liquide incolore, on peut opérer direc-

tement sur le précipité pour caractériser l'alcaloïde qui le (

9° Certains alcalis organiques, tels que l'atropine, l'aconiti turine, la solanine, la vératrine, et parmi les corps neutres line, ne sont pas suffisamment caractérisés chimiquement; pouvoir affirmer leur présence dans des matières suspectes (tice, il faut absolument avoir recours à l'expérimentation gique.

10° La même expérimentation sera indispensable dans tou où les alcaloïdes mieux caractérisés, comme la morphine, l nine, la brucine, etc., auraient été isolés impurs et mélan les matières étrangères qui en modifient ou en masquent tions.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide bromangélique, par M. JAFFÉ (1).

Le brome s'unit directement à l'acide angélique, et donne ı à un acide cristallisable ayant pour composition

$$C^5H^8Br^2O^2.$$

Pour purifier ce corps, on le transforme en sel de potasse, i dans un excès d'alcali. L'acide chlorhydrique sépare, de la sol sel de potasse, l'acide bromangélique à l'état d'une huile qui (très-rapidement, qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dan et dans l'éther; son point de fusion est à 76°.

L'acide bromangélique est monobasique; ses sels alcalins lino-terreux, sont cristallisables; les autres sels sont insolı sont moins stables que l'acide lui-même; les sels de baryte et se décomposent déjà à la température ordinaire.

L'amalgame de sodium agit sur l'acide bromangélique en ré l'acide angélique.

Le bromangélate de potasse, distillé avec de l'eau, donne u bouillant de 80 à 90° et qui paraît être du butylène bromé ou mère. Cette réaction aurait lieu en vertu de l'équation

$$\underset{\text{Bromangélate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7Br^2CO\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Butylène bromé.}}{C^4H^7Br} + KBr + CO^2.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 228. 1864. N° 20.

Sur l'acide oléique, par M. BURG (1).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome à de l'acide oléique cristallisé et pur, celui-ci s'échauffe et il se dégage de grandes quantités d'acide bromhydrique; le produit de la réaction est un acide bromé qui a pour composition

$$C^{36}H^{65}Br^{3}O^{4};$$

la molécule de l'acide oléique s'est donc doublée.

L'acide *oléique bromé* constitue un liquide visqueux, d'une odeur agréable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, décomposable à 170°. Il est monobasique et ses sels sont incristallisables.

Le sel de baryte forme une masse poisseuse soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool.

L'action du brome sur l'acide élaïdique est complétement différente, la molécule ne se double pas et le brome s'ajoute simplement à l'acide élaïdique pour donner un acide *bromélaïdique*

$$C^{18}H^{34}Br^{2}O^{2}.$$

Celui-ci forme une masse cristalline blanche, fusible à 27°, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est monobasique; son sel de baryte ressemble à l'oléate bromé de baryte. L'amalgame de sodium enlève de nouveau le brome à cet acide, pour régénérer de l'acide élaïdique fusible à 45°.

Acide oxyoléique. — Cet acide se forme par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide oléique bromé; liquide visqueux d'une odeur de rance, se solidifiant avec le temps; il est monobasique, son sel de baryte est gommeux et déliquescent.

Ces faits semblent montrer que ce n'est pas l'acide oléique, mais l'acide élaïdique qui appartient à la série de l'acide angélique. Par la facilité avec laquelle la molécule se complique, l'acide oléique se rapproche plutôt des aldéhydes.

Sur l'acide glycolinique, par M. SIEGFRIED FRIEDLAENDER (2).

On sait que M. Lœwig, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'oxalate d'éthyle, a obtenu l'éther d'un nouvel acide qu'il a nommé *acide désoxalique* (3). L'auteur a obtenu par la même réaction, en employant

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 227. 1864. N° 20.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 65. 1864. N° 18.

(3) Voyez *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 116.

l'éther oxalique étendu de trois fois son volume d'alcool absolu, un nouvel acide qu'il a nommé *glycolinique;* le mélange doit être refroidi, car la réaction a lieu avec élévation de température : laiteux au commencement, il devient peu à peu gris et, lorsqu'on continue l'addition de l'amalgame, il prend une consistance sirupeuse; il est indispensable alors d'abandonner la masse à elle-même pendant 24 heures. On l'agite alors avec un peu d'eau et de l'éther; il se sépare ainsi une masse grise, épaisse et visqueuse; en reprenant celle-ci par fort peu d'eau, on obtient un liquide très-alcalin, tandis que de l'oxalate de soude reste indissous. Ce liquide étant repris par de l'alcool, laisse déposer du carbonate de soude, et la solution alcoolique, évaporée au bain-marie, dépose d'abord de petites sphères cristallines formées principalement d'oxalate de soude; enfin l'on obtient une masse cristalline radiée, souillée par une masse sirupeuse; celle-ci est très-soluble dans l'alcool et peut ainsi être enlevée très-facilement.

La masse cristalline ainsi obtenue constitue le sel de soude de l'acide glycolinique; elle est formée de petites aiguilles ou de petits prismes paraissant appartenir au système du prisme rhomboïdal oblique, et renferme 13,42 p. $^0/_0$ d'eau de cristallisation; le sel anhydre fond à 150°. Il est très-soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool absolu. Sa composition correspond à la formule

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3\\ Na\end{matrix}\right\} Θ^4$$

et le sel hydraté renferme $H^2Θ$. C'est donc le sel d'un acide $Ꞓ^2H^4Θ^4$; cet acide est identique ou isomérique avec l'acide glyoxylique obtenu par MM. Perkin et Duppa, en faisant réagir l'oxyde d'argent sur l'acide dibromacétique.

L'acide glycolinique s'obtient en décomposant le sel de soude par une solution alcoolique d'acide oxalique, et soumettant à la cristallisation la liqueur alcoolique ainsi obtenue. Cet acide forme une poudre blanche cristalline d'une saveur très-acide, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition est exprimée par la formule

$$Ꞓ^2H^4Θ^4,$$

et il contient 47 p. $^0/_0$ d'eau de cristallisation, c'est-à-dire 4 1/2 $H^2Θ$.

Ses sels sont tous solubles, sauf ceux d'argent et de mercure; ils sont monobasiques, néanmoins on peut considérer l'acide glycolinique comme triatomique et appartenant au type :

$$\left.\begin{matrix}(Ꞓ^nH^{2n-3}Θ)'''\\ H^3\end{matrix}\right\} Θ^3$$

est aussi celui de l'acide glycérique $C^3H^6O^4$, son homologue supé-
ır.

.'acide sulfurique concentré ne détruit l'acide glycolinique qu'au-
ssus de 100°; l'acide azotique concentré l'attaque très-vivement.

Soumis à la chaleur, il fond, brunit et émet des vapeurs acides qui
subliment sur les parties froides du tube.

Glycolinate de potasse. Ce sel, obtenu à l'aide du sel de baryte, forme
s croûtes cristallines déliquescentes, ayant pour composition

$$\left.\begin{matrix}(C^2HO)''' \\ H^2K\end{matrix}\right\} O^3 + H^2O.$$

Le *glycolinate de chaux* a été obtenu en saturant l'acide libre par du
ırbonate de chaux; il forme des faisceaux d'aiguilles ayant l'appa-
ence de la mousse. L'auteur lui assigne la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^2HO)''' \\ H^2Ca\end{matrix}\right\} O^3 + 7\ H^2O.$$

Le *sel de baryte* s'obtient comme le sel de chaux; il forme une pou-
re cristalline blanche; il est anhydre.

Le *sel de magnésie* forme des aiguilles groupées en étoiles; à l'état
ıhydre, il constitue une masse transparente et gommeuse.

Le *glycolinate de cuivre* a été obtenu avec le sel de baryte et le sul-
te de cuivre; il forme de belles aiguilles bleues, fusibles et déliques-
entes. Il renferme

$$\left.\begin{matrix}(C^2HO)''' \\ H^2Cu\end{matrix}\right\} O^3 + 2\ H^2O.$$

Le *glycolinate d'argent* forme un précipité cristallin blanc, fort peu
oluble dans l'eau; lorsqu'on opère avec des solutions très-étendues,
n n'obtient pas de précipité; mais par l'évaporation, le sel d'argent
dépose en beaux cristaux dérivés du prisme rhomboïdal oblique et
essemblant à l'axinite. Il est anhydre.

Si dans la préparation du glycolinate de soude on traite la masse
nmédiatement après l'action de l'amalgame sur l'éther oxalique, on
btient d'autres produits dont l'auteur annonce l'étude.

Sur la synthèse de l'acide acéconitique, par M. Ad. BAEYER (1).

Tous les acides qui ne renferment que C^1H^1O peuvent être dérivés
l'acide formique par la substitution d'un hydrocarbure, d'un alcool,
une aldéhyde ou d'un de leurs dérivés, à 1 atome d'hydrogène.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 223. 1864. N° 20.

Chaque acide représente ainsi en un radical COHO, le *carbonyle*, un reste. La basicité de l'acide dépend alors du nombre de molécul de carbonyle qui y sont contenues. Cette relation a déjà été mise évidence par M. Kekulé, quoique sous une forme un peu différente.

Il se présente trois modes de synthèse des acides envisagés de ce façon : fixation d'une molécule de carbonyle; complication du re uni au carbonyle dans un autre acide; réunion de plusieurs molécu d'acide en une seule. L'addition d'acide carbonique, soit directeme soit indirectement, par le cyanogène, représente le premier mode synthèse; la production de l'acide cinnamique par l'action du chl acétène sur les benzoates, observée par M. Harnitzky, est un exem du second; enfin M. Loewig a réalisé le troisième mode de synth par la réduction de l'éther oxalique, réduction qui donne naissanc un acide très-complexe, en partant d'un des acides les plus simpl

On sait que l'acide pyruvique peut tripler sa molécule, synthèse rentre dans le troisième cas; cet acide renferme comme reste une déhyde qui, comme l'aldéhyde ordinaire, peut se tripler en entraîn le carbonyle dans cette complication, en sorte que l'acide résultant tribasique.

L'acide acétique est une combinaison de méthyle et de carbony s'agit-il de lui faire subir une complication analogue à celle que su l'acide pyruvique, il faudra amener le méthyle à un certain état mobilité; le moyen le plus simple pour arriver à ce résultat est d' troduire du brome dans l'acide acétique et de l'enlever ensuite pa sodium. C'est ainsi que l'auteur a fait agir le sodium sur l'éther bro acétique; le résultat est l'éther d'un acide 3 fois plus compliqué l'acide acétique

$$3\left[\left.\begin{matrix}C^2H^2BrO\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right] = \left.\begin{matrix}C^6H^5O^3\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3Br + H \text{ (1)}.$$

Bromacétate d'éthyle. Acéconitate triéthylique.

Si l'on fait agir à chaud le sodium sur l'éther bromacétique, on tient une masse visqueuse brune qui se décompose à l'air, en noir sant; cette masse renferme un éther qui ne peut pas être distillé s décomposition à la pression ordinaire; dans le vide, il distille v 200°. Il présente beaucoup d'analogie avec l'éther aconitique et composé des éthers de deux acides nouveaux, l'acide acéconitique l'acide *citracétique;* pour séparer ces deux acides, on transforme

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

mélange éthéré en sels de baryte; l'acéconitate de baryte est fort peu soluble, tandis que le citracétate se dissout aisément.

L'*acide acéconitique* est tribasique et a pour composition $C^6H^8O^6$, il forme avec l'azotate mercureux et avec l'acétate de plomb des précipités blancs; avec l'azotate d'argent un précipité grenu; il présente avec l'eau de chaux la même réaction que l'acide citrique, c'est-à-dire que la liqueur se trouble par l'ébullition et redevient claire par le refroidissement. L'acide libre est soluble dans l'éther et cristallise, comme l'acide aconitique, en mamelons, mais plus facilement que ce dernier.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond et brûle en laissant un résidu charbonneux; chauffé dans un tube, il donne un sublimé cristallin.

L'*acide citracétique* est incristallisable et difficile à purifier; aussi sa composition n'a-t-elle encore pu être déterminée, mais elle ne doit pas différer beaucoup de celle de l'acide acéconitique, à en juger par la composition du mélange éthéré obtenu par l'action du sodium sur l'éther bromacétique. L'acide citracétique est tribasique; le sel neutre de baryte a une réaction fortement alcaline. Les sels d'argent et de plomb constituent des précipités amorphes, solubles dans l'eau; le premier noircit rapidement à la lumière.

La composition de l'acide acéconitique peut se représenter par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5,C^3O^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

L'hydrocarbure C^3H^5 paraît être le lien qui unit les trois molécules d'oxyde de carbone; et, d'après le mode de formation, la molécule triple C^3O^3 est unie au reste de la même manière que l'est l'oxyde de carbone dans l'acide acétique. Si le radical C^3H^5 contenu dans l'acide acéconitique est identique avec l'allyle, il serait possible que cet acide fût identique avec l'acide carballylique obtenu par M. Simpson, à l'aide du tricyanure d'allyle.

Sur l'acide diglycolique, par **M. H. HEINTZ** (1).

L'auteur considère l'acide diglycolique $\mathrm{C\!\!\!-}^4H^6\mathrm{O\!\!\!-}^5$ comme étant de l'acide glycolique dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par le radical aciglycolyle

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C\!\!\!-}^2H^2\mathrm{O\!\!\!-} \\ H \end{matrix}\right\} \mathrm{O\!\!\!-}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 257. [Nouv. série, t. LIV.] Juin 1864.

et fait ainsi rentrer l'acide diglycolique dans la classe des acides qu'il désigne par le nom d'acides oxacétiques (1).

Ces acides sont décomposés, on le sait, par l'acide iodhydrique, en iodure du radical alcoolique que renferme l'acide, et en acides glyco lique et acétique. Si on range l'acide diglycolique parmi les acide oxacétiques, on peut admettre que, dans certains cas, il se décomposer comme eux; aussi l'auteur a-t-il pensé que l'acide iodhydrique décom poserait l'acide diglycolique en acides glycolique et acétique, en vert de l'équation

$$C^4H^6O^5 + 2IH = C^2H^4O^2 + C^2H^4O^3 + 2I.$$

L'expérience a justifié en tous points ces vues théoriques. Comm l'acide glycolique lui-même est transformé en acide acétique pa l'acide iodhydrique, on conçoit qu'en faisant réagir l'acide iodhydriqu sur l'acide diglycolique, il se produira, suivant que l'un ou l'autre d ces corps prédomine, ou les acides acétique et glycolique en mêm temps, ou ce dernier seul.

L'acide iodhydrique est-il en excès, il y aura formation des deu acides; l'acide diglycolique, au contraire, se trouve-t-il en plus fort proportion, il n'y aura que de l'acide glycolique.

En faisant chauffer de l'acide diglycolique avec de l'acide iodhydriq en excès dans un tube scellé pendant 12 heures à 120°C., il se forme un liqueur brun foncé, dans laquelle il y a de l'iode en dissolution. O soumet cette liqueur à la distillation, et il passe un liquide acide co loré en brun foncé qui dépose une grande quantité d'iode; comm produit non volatil, il reste une liqueur plus foncée encore renfe mant de l'iode et point d'acides glycolique et diglycolique.

Le composé volatil est d'abord agité avec du mercure, qui le déba rasse de l'iode libre, puis rendu alcalin avec du carbonate de soud enfin sursaturé par l'acide tartrique et soumis de nouveau à la disti lation; il passe alors une liqueur fortement acide qu'on neutralis avec du carbonate de soude et qui, évaporée, donne de l'acétate d soude pur en quantité notable; l'auteur a constaté les principal propriétés de l'acide acétique.

En opérant de la même façon et employant un excès d'acide digl colique, on obtient, après avoir fait chauffer pendant 12 heures, un liqueur d'un brun foncé qui ne dépose pas d'iode et qui, soumise à l distillation, donne beaucoup d'iode et un liquide brun jaune renfe mant des traces d'acide iodhydrique seulement. On filtre pour sépar

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 297 et t. III, p. 264.

l'iode, on agite avec du mercure et on filtre de nouveau; la solution renferme de l'acide acétique.

Le résidu non volatil est étendu d'un peu d'eau, qui met de l'iode en liberté, filtré et évaporé à siccité au-dessus de 100°C. Il reste une masse renfermant de l'iode; on l'étend d'eau, on filtre, on agite avec du mercure, on filtre de nouveau et on sature à la température de l'ébullition avec de la chaux. La liqueur dépose d'abord du diglycolate de chaux. Les eaux-mères évaporées se prennent en une masse composée de glycolate de chaux, comme l'auteur s'en est assuré par l'analyse.

Pour établir une analogie plus complète entre l'acide diglycolique et les acides acétiques, on pourrait admettre que la décomposition a deux phases, que l'acide iodhydrique décompose d'abord l'acide diglycolique en acide glycolique et en iodure d'aciglycolyle :

$$G^5H^6O^5 + IH = G^2H^4O^3 + G^2H^3O^2I$$

qu'ensuite l'iodure d'aciglycolyle se réduit, en présence de l'eau, en acides iodhydrique et glycolique :

$$G^2H^3O^2I + H^2O = IH + G^3H^4O^3.$$

Qu'enfin l'acide iodhydrique exerçant son action sur l'acide glycolique, le réduit en acide acétique. Toutefois, tant que l'existence de l'iodure d'aciglycolyle n'est pas établie, dit l'auteur, cette manière de voir n'est pas inattaquable.

L'acide chlorhydrique concentré, agissant en vase clos à la température de 130 à 140°C., donne naissance à de l'acide glycolique; la production d'acide acétique a été constatée aussi, mais en si faible quantité qu'on doit admettre que l'action réductrice de l'acide chlorhydrique est très-inférieure à celle de l'acide iodhydrique. La manière d'agir de l'acide chlorhydrique confirme, suivant l'auteur, l'existence de 2 équivalents du radical oxéthylényle dans l'acide diglycolique; en effet, on sait qu'on peut former l'acide diglycolique avec l'acide monochloracétique, qui renferme le radical éthylényle, et qu'il faut 2 atomes d'acide monochloracétique pour produire 1 atome d'acide diglycolique. Dans la décomposition de l'acide diglycolique par l'acide chlorhydrique, les 2 atomes d'oxéthylényle se séparent de nouveau et concourent chacun à la formation de 1 atome d'acide glycolique.

Pour faire voir que les hydracides exercent une action de réduction sur l'acide diglycolique, et que la décomposition n'est pas due à la présence de l'eau seule, l'auteur fait remarquer qu'il emploie les acides chlorhydrique et iodhydrique à l'état concentré, et que des expériences lui ont fait voir qu'en chauffant pendant 12 heures à une

température de 130 à 140°C. une solution aqueuse d'acide diglycolique, on ne remarque pas d'altération de celui-ci. L'acide amoxacétique, soumis à la même expérience, n'a pas été décomposé davantage : il semble donc que le fait est général pour les acides oxacétiques.

Combinaisons de la mannite avec les terres alcalines, par M. C. HIRZEL (1).

Les composés que la mannite forme avec les terres alcalines avaient été étudiés par M. Ubaldini (voir *Annales de Chimie et de Physique*, nouv. sér., t. LVII, p. 213). L'auteur, en se plaçant dans les mêmes conditions que celui-ci, est arrivé à des résultats différents.

Combinaison de la mannite avec la chaux. — Après avoir abandonné à lui-même pendant 2 jours un mélange de 200 grammes de mannite 60 grammes d'hydrate de chaux et 660 grammes d'eau, on filtre et on verse le liquide dans de l'alcool à 81 p. $^0/_0$; on obtient ainsi un précipité floconneux blanc qui se réunit en une masse résineuse. Avec de l'alcool à 36°, l'auteur n'a pas pu obtenir de précipité; si l'on chauffe la dissolution, il se dépose de l'hydrate de chaux. Le précipité desséché à 100° centigrades dans un courant d'hydrogène, devient vitreux, transparent et infusible. Sa composition est exprimée par la formule

$$2C^{12}H^{14}O^{12},3CaO.$$

L'eau-mère alcoolique dépose d'abord des cristaux de mannite renfermant 1,8 p. $^0/_0$ de chaux, plus tard des cristaux de mannite pure.

Combinaison de la mannite avec la baryte. — En remplaçant la chaux par une quantité équivalente de baryte et en opérant pour le reste de la même manière, on obtient des flocons blancs, qui se réunissent en une masse visqueuse dont la composition est représentée par

$$C^{12}H^{14}O^{12},BaO.$$

Le mannitate de baryte desséché est décomposé incomplétement par l'acide carbonique.

Combinaison de la mannite avec la strontiane. — Le mannitate de strontiane a pour composition

$$2C^{12}H^{14}O^{12},SrO.$$

Ses propriétés ne diffèrent pas de celles indiquées par M. Ubaldini.

Suivant l'auteur, une dissolution bouillante de mannite n'a pas

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 50. [Nouv. sér., t. LV.] Juillet 1863.

d'action sur l'azotate d'argent, le chlorure d'or, l'azotate de protoxyde de mercure et le bichlorure de mercure, mais réduit l'acétate et l'oxyde d'argent. L'eau oxygénée décompose la mannite en produisant un acide particulier possédant la propriété de réduire la solution alcaline d'oxyde de cuivre.

Sur l'éverniine, sur la pectine et une nouvelle substance glycogène, par M. F. STÜDE (1).

L'éverniine constitue une poudre amorphe d'un blanc jaunâtre, inodore, insipide, se gonflant dans l'eau à froid et se dissolvant à chaud. Elle est soluble dans les acides et dans les alcalis, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces derniers liquides la précipitent de ses solutions. La solution aqueuse est aussi précipitée par l'acétate de plomb et l'ammoniaque.

L'éverniine a la propriété de tenir en dissolution le sulfure et le sulfate de plomb. Les acides étendus la transforment rapidement en glucose. Elle renferme $C^{12}H^{14}O^{14}$.

On l'extrait en faisant digérer l'*Evernia prunastri* avec une solution étendue de potasse ou de soude jusqu'à ce que la liqueur ait pris une coloration vert foncé. On filtre, on ajoute assez d'alcool pour précipiter l'éverniine sous forme de flocons bruns. On purifie ensuite ce précipité par des dissolutions répétées dans l'eau, suivies de traitements au charbon animal et de précipitations par l'alcool. L'alcool précipite, en même temps que l'éverniine, quelques sels qu'on sépare en laissant reposer longtemps la solution aqueuse, dans laquelle ils se déposent à la longue.

L'auteur ne peut pas encore affirmer si la matière extraite par lui du *Borrera ciliaris*, et qui présente les mêmes réactions que l'éverniine, est identique avec elle.

Sur la pectine. L'auteur a repris les travaux sur la pectine de Braconnot, de M. Frémy et de Chodnew; il en a constaté l'exactitude sur la plupart des points.

D'après lui, la pectine est une substance blanche, inodore et insipide, soluble dans l'eau, dans les alcalis, dans les acides; insoluble dans l'alcool et dans les éthers. La solution aqueuse est précipitée par le sous-acétate de plomb, par l'alcool et par l'éther. M. Frémy a vu des solutions de pectine, abandonnées longtemps à elles-mêmes, acquérir

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 241. [Nouv. sér., t. LV.] Août 1864.

la propriété de précipiter par l'acétate de plomb. M. Stüde n'a pas réussi à reproduire cette réaction.

Les alcalis transforment rapidement la pectine en acide pectique, et puis, ainsi que l'a montré M. Frémy, en acide métapectique.

L'auteur a extrait la pectine des raves, en râpant la pulpe, la laissant macérer pendant quelques heures avec de l'eau, exprimant, chauffant au premier bouillon, filtrant; précipitant ensuite par le sous-acétate de plomb, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, puis précipitant la liqueur filtrée par l'alcool.

Lorsqu'on ajoute à la solution primitive bouillie de l'acétate au lieu de sous-acétate de plomb, on obtient un précipité moins abondant formé de sulfate de plomb et de la combinaison plombique d'une nouvelle substance glycogène.

M. Frémy dit que l'on réussirait sans doute à obtenir de la pectine parfaitement pure en lavant de la pulpe de fruits non mûrs, jusqu'à ce que l'on ne lui enlève plus rien, puis en traitant par l'acide sulfurique, qui donne lieu à la formation d'une nouvelle quantité de pectine. C'est ce que M. Stüde a vérifié par l'expérience. La pectine obtenue ne laissait que peu ou point de cendres.

Il pense que la substance qui fournit la pectine, lorsqu'on la traite par les acides, n'est pas une simple matière organique (pectose), mais bien une combinaison de la pectine avec la chaux. En lavant complétement à l'eau de la pulpe de raves, et en la traitant ensuite par un acide, il a trouvé qu'il entrait en dissolution de la chaux en même temps que de la pectine.

Quoi qu'en ait dit Chodnew, et comme l'a fait voir M. Frémy, la pectine n'est pas transformée en glucose par les acides.

Quant à la matière glycogène mentionnée plus haut, elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique la transforme en glucose; ses solutions sont précipitées par l'acétate de plomb neutre. Ce qui la caractérise particulièrement, c'est qu'avec la teinture d'iode elle donne une coloration d'un beau violet. Toutes les raves ne paraissent pas contenir cette substance; du moins l'iode reste-t-il quelquefois sans action sur l'extrait aqueux qui doit la renfermer.

Sur l'acide crotonique, par M. A. CLAUS (1).

On a préparé cet acide en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur le cyanure d'allyle. On obtient ce dernier en chauffant de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 58. [Nouv. sér., t. LV.] Juillet 1864.

l'iodure d'allyle au bain-marie avec une solution alcoolique de cyanure de potassium; il se forme de l'iodure de potassium et du cyanure d'allyle. La réaction est terminée lorsqu'une petite portion du liquide alcoolique se mêle à l'eau sans donner de précipité d'iodure d'allyle. Après avoir séparé la liqueur des cristaux d'iodure de potassium, on chasse l'alcool au bain-marie, et l'on fait bouillir le cyanure d'allyle qui reste avec une solution alcoolique de potasse. Il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme du crotonate de potasse. Après avoir saturé l'excès d'alcali par un courant d'acide carbonique, on sépare la liqueur alcoolique du carbonate de potasse, et on fait cristalliser à plusieurs reprises le crotonate de potasse. En distillant ce sel avec de l'acide sulfurique faible, on obtient l'acide crotonique aqueux sous forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur acide et piquante analogue à celle de l'acide butyrique, mais un peu empyreumatique. Refroidi à 0°, ce liquide laisse déposer l'acide crotonique en petits cristaux, qui vus au microscope présentent des tables prismatiques. L'étude des sels de cet acide a conduit l'auteur à la conclusion que l'acide crotonique dérivé du cyanure d'allyle est identique avec l'acide crotonique que MM. Will et Kœrner ont obtenu avec le cyanure d'allyle dérivé de l'acide myronique, et qu'il est identique aussi, suivant toute probabilité, avec l'acide extrait du croton tiglion par MM. Pelletier et Caventou, et décrit par M. Schlippe (1).

Sur les métamorphoses de l'acide glycérique, par M. W. MOLDENHAUER (2).

Pour préparer l'acide glycérique, l'auteur a suivi le procédé indiqué par M. Beilstein (3), en employant la précaution de faire cristalliser deux fois le sel de plomb pour le débarrasser de la glycérine qu'il retient.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures à 100° une solution très-concentrée d'acide glycérique avec une solution saturée d'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode et il se forme de l'acide iodopropionique, en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide glycérique.}}{\mathrm{C^3H^6O^4}} + 3\mathrm{IH} = \underset{\text{Acide iodopropionique.}}{\mathrm{C^3H^5IO^2}} + 2\mathrm{H^2O} + \mathrm{I^2}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 323. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 362, et *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 179.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 1.

L'acide iodopropionique se convertit très-facilement en acide propionique lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium en présence de l'eau.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide iodopropionique pendant un quart d'heure avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il se forme de l'iodure d'argent et du lactate d'argent. Ce dernier sel a été précipité par l'alcool de la solution filtrée et concentrée, et offrait exactement la composition

$$C^3H^5AgO^3.$$

On sait qu'en traitant l'acide iodopropionique par les alcalis, M. Beilstein a obtenu un acide différent de l'acide lactique, et qu'on peut désigner sous le nom d'acide *hydracylique*. On peut envisager cet acide comme un produit intermédiaire entre l'acide iodopropionique et l'acide lactique. Sa composition s'exprime par la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 4C^3H^6O^3 - H^2O.$$

Lorsqu'on soumet l'acide hydracylique à une ébullition prolongée avec un excès de soude caustique, il se convertit en acide lactique. Les carbonates alcalins effectuent la même transformation.

Par la distillation sèche, l'acide hydracylique et ses sels donnent l'acide acrylique.

Lorsqu'on soumet l'acide glycérique à la distillation sèche, il se forme de l'acide pyruvique, et par la décomposition ultérieure de celui-ci, de l'acide pyrotartrique

$$\underset{\text{Acide glycérique.}}{C^3H^6O^4} = \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3} + H^2O,$$

$$\underset{\text{Acide pyruvique.}}{2C^3H^4O^3} = \underset{\text{Acide pyrotartique.}}{C^5H^8O^4} + CO^2.$$

Il est à remarquer que l'acide pyruvique ne diffère de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau et de l'acide carbonique

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3} + CO^2 + H^2O.$$

L'acide glycérique lui-même ne diffère de l'acide tartrique que par CO^2, et il ne serait pas impossible de trouver les conditions du dédoublement de l'acide tartrique dans le sens de l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide glycérique.}}{C^3H^6O^4} + CO^2.$$

herches sur l'asparagine extraite du *Stygmaphyllon jatrophæfolium,* **(malpighiacées), par MM. S. DE LUCA et J. UBALDINI** (1).

te plante, originaire du Brésil, perd son feuillage pendant l'hiver le jardin botanique de Pise, mais la partie charnue se con- et grossit de plus en plus tous les ans. Cette chair est blanche mogène; elle se putréfie après un certain temps. Le jus qu'elle it par expression a été évaporé à consistance sirupeuse, repris 'eau et traité par l'acétate de plomb. On a décomposé par l'hy- ne sulfuré le précipité obtenu et le sel plombique resté en dis- ion. Le liquide provenant de ce traitement, évaporé à sec, a été s par l'alcool froid et bouillant. La dissolution alcoolique par idissement d'abord et par évaporation ensuite, a déposé une ma- cristalline.

s cristaux possèdent la composition et les propriétés de l'aspara- ; ils sont identiques avec les cristaux d'asparagine extraite des s et des asperges.

Sur deux produits de décomposition de la résine de gaïac, par MM. H. HLASIWETZ et L. BARTH (2).

Répertoire de Chimie pure a rendu compte dans son deuxième ne, en 1860, page 74, d'un travail dont les présentes recherches nt la suite. Les auteurs, en traitant la résine de gaïac par la po- ont obtenu deux nouveaux composés intéressants. Le premier décrivent est un acide; pour le préparer, ils procèdent de la ère suivante : 1 partie de résine de gaïac, chauffée dans une le d'argent avec 3 à 4 parties de potasse caustique, dissoute peu d'eau, fond peu à peu et forme avec l'alcali une masse gène. Après le refroidissement, on ajoute à cette masse de l'eau, te de l'acide sulfurique faible, jusqu'à rendre la solution acide. sépare alors une matière résineuse noire; on constate en même s l'odeur caractéristique des acides gras volatils; on laisse refroi- n filtre et on agite le liquide avec de l'éther tant que celui-ci se . On chasse l'éther par la distillation et le résidu est étendu d'eau écipité par de l'acétate de plomb. Le précipité ainsi obtenu est avec soin, délayé dans de l'eau chaude et décomposé par l'hy- ne sulfuré. Après avoir séparé le sulfure de plomb par filtration,

Comptes rendus, t. LIX, p 527 (1864).
Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXX, p. 346. [Nouv. sér., t. LIV.] 1864.

on a une liqueur faiblement colorée, qui est évaporée et abandonnée à la cristallisation ; on obtient de cette manière des cristaux d'un composé que les auteurs ont examiné.

Les eaux-mères, évaporées lentement, s'épaississent et se colorent; aussi à ce degré de concentration se prennent-elles en une masse cristalline formée d'une seconde combinaison différente de celle qui se dépose d'abord dans la dissolution.

Les cristaux du premier composé, purifiés à l'aide du charbon animal, sont incolores et appartiennent au système monoclinoédrique; solubles dans l'eau chaude, ils le sont moins dans l'eau froide; ils cristallisent facilement par le refroidissement. Ils se dissolvent dans l'alcool, moins bien dans l'éther.

La solution aqueuse de cette substance a une réaction acide et un goût sucré et astringent à la fois. Avec le perchlorure de fer, elle donne une coloration d'un bleu verdâtre intense, qui, par l'addition des alcalis, devient d'un rouge foncé. L'azotate d'argent à froid n'a pas d'action ; à chaud ou lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, il est réduit; une solution alcaline d'oxyde de cuivre ne se trouble pas à chaud. Cet acide, dont la composition est représentée par la formule $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^4,\text{H}^2\text{O}$, perd son eau de cristallisation à 100° centigrades et fond à 199° centigrades. Saturé avec du carbonate de chaux, il donne un sel

$$\text{C}^7\text{H}^5\text{CaO}^4 + 3/2\ \text{H}^2\text{O}$$

qui cristallise difficilement. Le sel de baryte est amorphe ; desséché à 160° centigrades, sa composition est exprimée par $\text{C}^7\text{H}^5\text{BaO}^4$. Les sels des bases alcalines ne sont pas susceptibles d'être analysés. Le précipité blanc que produit l'acétate de plomb est amorphe et constitue un sel basique $\text{C}^7\text{H}^5\text{PbO}^4,\text{Pb}^2\text{O}$. Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide acétique faible et qu'on évapore lentement, il se dépose de petits cristaux d'un sel monobasique. Les eaux-mères déposent des cristaux d'un sel qui contient plus de plomb que le précédent. Le premier de ces sels, desséché à 120° centigrades, a pour formule $\text{C}^7\text{H}^5\text{PbO},\text{H}^2\text{O}$.

Soumis à la distillation sèche, cet acide donne de l'acide oxyphénique $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$.

L'acide protocatéchique de M. Strecker, l'acide carbohydroquinonique de M. Hesse, l'acide oxysalicylique de MM. Kolbe et Lautemann (voir *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. I, p. 203), l'acide hypogallique de MM. Matthiessen et Foster (voir *Supplement der Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. I, p. 333, et t. II, p. 378), ainsi que l'acide formé par la décomposition de la maclurine au moyen de l'hy-

rate de potasse, ont la même composition que la nouvelle combinaison écrite par les auteurs. Ils pensent même qu'elle est identique avec elle que donne la maclurine lorsqu'on la décompose par la potasse; étude comparée des propriétés physiques et chimiques de ces deux cides n'a pas fait constater de différences saillantes entre eux.

Les eaux-mères qui restent après la cristallisation de ce nouvel cide déposent, comme nous l'avons dit, un autre composé qui se résente sous la forme de petits cristaux. Ces cristaux sont comprimés ortement dans de la toile, décolorés par le charbon animal et soumis . cinq ou six cristallisations successives dans l'eau. Il convient de ne as négliger cette purification, qui est nécessaire pour éloigner complétement le premier acide. Ce composé, desséché, se présente sous la orme d'une poudre blanche, farineuse. Les auteurs n'en ont obtenu que 3 grammes avec 500 grammes de résine.

Les nombres déduits des dosages de carbone et d'hydrogène conluisent aux formules suivantes :

$$C^9H^{10}O^3 - C^{12}H^{14}O^4 \text{ et } C^{15}H^{18}O^5.$$

Le nouveau corps est un acide qui décompose les carbonates. Les essais entés pour faire cristalliser plusieurs de ses sels n'ont pas réussi.

Voici les principales réactions de cet acide : des traces de ce composé en dissolution aqueuse donnent avec les alcalis et au contact de l'air une coloration d'un vert émeraude très-éclatante; avec le perchlorure de fer, il se produit une coloration verte qui, par l'addition du carbonate de soude, passe au rouge violet; l'azotate d'argent est réduit à chaud; l'ammoniaque détermine la réduction à froid; chauffé avec une solution alcaline de cuivre, cet acide précipite du protoxyde de cuivre; l'acétate de plomb produit dans la solution aqueuse un précipité blanc assez soluble dans l'acide acétique; lorsqu'on chauffe cette dissolution, elle prend une teinte verdâtre.

L'acide sulfurique concentré dissout la substance en la colorant en rouge; quelque temps après, la coloration tourne au vert, et au jaune verdâtre lorsqu'on fait chauffer. L'addition de peroxyde de manganèse colore à froid en vert et à chaud en rouge sale.

Sur la résorcine, par MM. H. HLASIWETZ et L. BARTH (1).

Les auteurs ont extrait de la résine de galbanum un nouveau composé qui est homologue de l'orcine et qu'ils nomment *résorcine*, pour

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 354. [Nouv. sér., t. LIV.] Juin 1864.

indiquer son origine et ses rapports avec l'orcine. Voici comment on prépare cette combinaison : on sépare toutes les parties gommeuses de la résine de galbanum en les dissolvant dans l'alcool, et on la fait fondre avec 2 $^1/_2$ à 3 parties d'hydrate de potasse, jusqu'à ce que la masse devienne homogène. Il se dégage quelques vapeurs aromatiques et la matière se recouvre d'écume; on ajoute de l'eau, puis de l'acide sulfurique, jusqu'à réaction acide; on laisse refroidir et on filtre. On épuise le liquide 2 à 3 fois avec de l'éther, on chasse l'éther par la distillation, on évapore au bain-marie, enfin on distille le résidu dans une cornue à feu nu. Il passe d'abord un peu d'acides gras volatils; puis le produit volatil, qui devient oléagineux et épais, est recueilli à part; cette matière se prend rapidement en beaux cristaux rayonnés qui ne renferment que peu d'eau-mère. Pour séparer les acides gras qui souillent cette substance, on la fait dissoudre dans un peu d'eau chaude, on ajoute de l'eau de baryte, jusqu'à réaction alcaline, puis on traite par l'éther. Lorsqu'on a chassé l'éther, on obtient un résidu sirupeux, qui cristallise au bout de peu de temps, et peut être purifié facilement par de nouvelles cristallisations. 30 grammes de résine de galbanum donnent ainsi, par ce procédé, 1 gramme environ de substance incolore.

On peut éviter le traitement par la baryte, en faisant plusieurs distillations fractionnées et en ne recueillant que les portions qui passent entre 269 et 272° centigrades.

La matière à l'état de pureté bout à 270° centigrades; elle est neutre aux réactifs colorés, sa saveur est désagréable, tout à la fois âcre et sucrée. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Les dissolutions doivent être très-concentrées pour cristalliser; les cristaux, qui se présentent sous forme de tables ou de prismes courts et épais, appartiennent, comme ceux de l'orcine, au système rhombique.

La dissolution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration d'un violet foncé, tirant sur le noir, que l'addition d'ammoniaque fait disparaître. Le chlorure de chaux donne une coloration violette, très-peu stable, qui passe au brun; la dissolution ammoniacale évaporée présente une masse d'un bleu foncé, se dissolvant dans l'eau avec une coloration bleue qui devient rouge par l'addition d'un acide.

L'azotate d'argent est réduit à chaud, lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque. Une dissolution alcaline d'oxyde de cuivre donne un précipité de protoxyde de cuivre.

La résorcine pure est incolore; à la longue et à l'air, elle prend une

teinte légèrement rouge. Elle fond à 99° centigrades et commence à émettre des vapeurs à quelques degrés au-dessus. Elle brûle avec une flamme éclairante et ne laisse presque pas de résidu à la distillation; ses cristaux sont anhydres et ont la composition représentée par

$$C^6H^6O^2.$$

N'ayant pu contrôler cette formule par l'analyse de combinaisons, les auteurs ont pris la densité de vapeur; cet essai n'a réussi qu'imparfaitement; la substance se décomposant à la température élevée jusqu'à laquelle il faut monter; au lieu de 3,8 ils ont trouvé 4,1; ce résultat, cependant, ne laisse pas de doute sur la quantité de carbone, qui doit être C^6. Ce qui rapproche encore davantage ce nouveau composé de l'orcine, c'est qu'il forme avec le brome un produit de substitution renfermant 3 atomes de brome. Pour le préparer, on mélange de l'eau saturée de brome avec une solution aqueuse moyennement concentrée de résorcine. Le liquide se remplit d'aiguilles, qui sont lavées à l'eau froide et desséchées à la température ordinaire. Ces cristaux sont mous, enchevêtrés les uns dans les autres, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool; ils renferment 3 équivalents de brome à la place d'autant d'hydrogène. Leur eau de cristallisation s'en va à 100° centigrades, et leur composition est représentée par la formule $C^6H^3Br^3O^2$.

La différence entre les points d'ébullition de l'orcine (290° centigrades) et de la résorcine (271° centigrades) étant de 19° centigrades, comme l'exige la théorie des homologues et l'orcine $C^7H^7O^7$ renfermant CH^2 en plus que la résorcine $C^6H^6O^2$, il y a tout lieu de penser que ces deux composés sont homologues. La résorcine est isomérique avec l'acide oxyphénique et l'hydroquinone; les auteurs ont pu l'extraire aussi de la gomme ammoniaque. Ils sont également portés à croire que l'ombelliférone, isomère de la quinone, obtenue par MM. Zwenger et Sommer, comme produit de la décomposition de plusieurs résines, entre autres de la résine de galbanum, a des rapports de composition avec la résorcine. La phloroglucine $C^6H^6O^3$, dont la saveur est sucrée et qui échange comme la résorcine 3 équivalents d'hydrogène pour du brome, leur paraît être dans le même cas. Il se forme aussi de l'acide oxalique en petite quantité et des acides gras volatils en faible proportion dans le traitement de la résine de galbanum par la potasse. L'analyse a fait voir qu'on avait un mélange de plusieurs acides gras. Les auteurs pensent que les résines molles décomposées par la potasse se comportent comme celles qu'ils ont étu-

diées, toutefois la résine élémi et la colophane ont donné des résultats négatifs; la myrrhe leur a fourni un composé cristallisé nouveau.

Sur la nitro-érythroglucine, par M. J. STENHOUSE (1).

L'auteur avait donné précédemment (2) des analyses de la nitroérythroglucine qui ne s'accordaient pas avec la formule $C^8H^6(AzO^4)^4O^8$. Reprenant ces recherches, il indique maintenant le procédé suivant pour obtenir la substance à l'état de pureté : on fait dissoudre par petites portions l'érythroglucine, finement pulvérisée, dans de l'acide azotique fumant qu'on a soin de refroidir; on ajoute une quantité d'acide sulfurique un peu supérieure à celle de l'acide azotique, et l'on obtient ainsi une masse cristalline qu'on recueille sur un entonnoir. On lave à l'eau froide, on exprime et on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant. La substance ainsi préparée a donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule $C^8H^6Az^4O^{24}$.

On transforme ce composé en érythroglucine en le dissolvant dans de l'alcool saturé d'ammoniaque; on fait passer de l'hydrogène sulfuré, on laisse reposer 24 heures, et on fait de nouveau passer un courant du même gaz. Il se dépose beaucoup de soufre; on soumet à la distillation pour chasser l'alcool; le résidu est traité par l'eau bouillante et la solution est filtrée. On clarifie le liquide par le charbon animal et on fait cristalliser. Quelques cristaux, purifiés par une nouvelle cristallisation dans une petite quantité d'eau, ont fourni les réactions caractéristiques de l'érythroglucine.

Recherches sur la garance de l'Inde, par M. J. STENHOUSE (3).

L'auteur a étudié la matière colorante de la *rubia munjista*, appelée aussi garance de l'Inde et *munjeet* du commerce, à l'effet de savoir si elle contient les mêmes principes que la garance. Le meilleur moyen d'extraction des principes colorants que renferme le munjeet consiste à faire bouillir, pendant 4 à 5 heures, 500 grammes de munjeet finement pulvérisé avec 1 kilogramme de sulfate d'alumine et environ 8 kilogrammes d'eau; à répéter plusieurs fois le même traitement, afin d'enlever la plus grande partie de la matière colorante. On obtient

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* t. CXXX, p. 302. [Nouv. sér., t. LIV.] Juin 1864.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 228.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXX, p. 325. [Nouv. sér., t. LIV.] Juin 1864.

insi une dissolution qui est filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité rouge clair, qui est recueilli sur un iltre en drap et lavé à l'eau froide, desséché et épuisé par du sulfure le carbone bouillant. Celui-ci dissout la matière colorante et laisse une natière résineuse insoluble. On soumet ensuite à la distillation pour éparer le sulfure de carbone, et on obtient un extrait rouge clair qui onsiste principalement en munjistine et en purpurine. Le mélange le ces deux corps est traité par de l'eau bouillante aiguisée d'acide acétique, puis porté sur un filtre; la purpurine reste insoluble et la munjistine passe à l'état de dissolution jaune limpide. La munjistine, purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, se présente sous forme de grandes écailles jaunes.

Il se produit, comme dans la fabrication de la garancine, pendant l'ébullition du munjeet avec le sulfate d'alumine, une quantité notable de furfurol, que l'on peut condenser aisément.

La munjistine est fusible et cristallise après refroidissement, elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante; l'alcool la dissout à froid et mieux à chaud. Le carbonate de soude la dissout en formant une dissolution rouge clair; l'ammoniaque et la soude la dissolvent également. L'eau de baryte produit dans ses dissolutions un précipité jaune. Avec l'hydrate d'alumine, il se forme une laque orange clair. La munjistine se dissout dans l'acide sulfurique. Sa formule est $C^{16}H^{6}O^{6}$. Avec l'acétate de plomb, la munjistine produit un composé floconneux orange foncé, dont la constitution est représentée par $C^{80}H^{25}O^{25} + 6\,PbO$ ou $5\,C^{16}H^{5}O^{5} + 6\,PbO$. Ce composé est l'analogue de celui que forme la purpurine avec l'oxyde de plomb $5\,C^{18}H^{5}O^{5} + 6\,PbO$ et qu'ont décrit MM. Wolff et Strecker.

Les solutions de rubiacine et de munjistine donnent des spectres différents, ainsi que l'a constaté M. Stokes, qui a étudié les propriétés optiques d'un grand nombre de matières colorantes.

De petites portions de rubiacine et de munjistine dissoutes dans du carbonate de soude donnent des dissolutions différemment colorées. La dissolution de munjistine est rouge orange, celle de rubiacine est rouge vineux. Ces dissolutions ont l'une et l'autre une bande obscure, unique dans le spectre qu'elles produisent. La bande de la rubiacine s'étend à peu près des raies D à F; celle de la munjistine, au contraire, se prolonge notablement au delà de D et de F. La concentration de la dissolution fait varier l'étendue de cette bande, mais permet toujours de constater la différence qui existe entre les deux substances. La dissolution de ces matières colorantes, dans la potasse caustique,

ne convient pas aux essais d'analyse optique, car on ne parvient dans ce cas, à saisir de différence appréciable entre elles. A l'éta lide et en solution éthérée, la munjistine et la rubiacine présente phénomène de la fluorescence. La rubiacine donne une lumière j orange, tandis que celle émise par la munjistine est d'un jaun rant sur le vert. La purpurine, extraite du munjeet par l'aute donné le spectre particulier à cette substance.

L'acide azotique concentré transforme la munjistine en acide lique; on obtient une masse cristalline blanche qui est de l'acide lique mêlé à un peu d'acide oxalique, qu'on sépare facilement e vant les cristaux avec une petite quantité d'eau et les comprimant des doubles de papier joseph, ou bien en neutralisant les deux a par la chaux et reprenant par l'eau bouillante, qui dissout seule le phtalate de chaux. L'alizarine et la purpurine présentent la r réaction, aussi leur composition fait-elle voir la parenté qui e entre ces trois corps :

Alizarine	$C^{20}H^6O^6$
Purpurine	$C^{18}H^6O^6$
Munjistine	$C^{16}H^6O^6$

L'auteur a repris les expériences de MM. Marignac et Schunc constaté, comme eux, qu'un mélange d'acide phtalique et de c donne à la distillation de la benzine qui peut être transformée e trobenzine et aniline.

Comme matière colorante, le munjeet a moins de valeur que l rance; il donne, à la vérité, des teintes plus vives que celle-ci, aussi sont-elles moins solides; ce fait tient à la présence de la pu rine et de la munjistine, qui, l'une et l'autre, ont un pouvoir col plus faible que l'alizarine. Au prix actuel de la garance et du mun l'emploi de ce dernier ne présente pas d'avantage.

Action de l'ammoniaque sur la purpurine, l'alizarine et la munji Une solution de purpurine dans l'ammoniaque faible, mainten une douce température et exposée en même temps à l'action de se transforme, au bout d'un mois environ, en une nouvelle subst colorante, la purpuréine, qu'on ne parvient plus à fixer sur les t végétaux au moyen des mordants, mais qui colore en rose la soie laine. Lorsque l'ammoniaque est concentrée, son action est énerg et la température du mélange peut s'élever de 20° centigrades. L lution de purpurine est filtrée, puis portée à l'ébullition avec de l'a sulfurique étendu, qui précipite la matière colorante. Pour pur celle-ci, on la dissout plusieurs fois dans l'alcool et on précipite

l'acide sulfurique. La purpuréine se présente sous forme de longues aiguilles d'un rouge carmin foncé; certains échantillons, vus à la lumière réfléchie, présentent une coloration verte irisée. La purpuréine est presque insoluble dans le sulfure de carbone et dans les acides faibles à froid; elle est peu soluble dans l'éther et dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool à froid et à chaud, et dans l'eau rendue légèrement alcaline. Le chlorure de sodium la précipite de ses dissolutions aqueuses. Elle est assez soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré, et est précipitée de nouveau par l'addition d'eau. Elle est altérée lorsqu'on la fait bouillir dans cette dissolution. Le chlorure de zinc donne un précipité rouge foncé, le chlorure de mercure un précipité gélatineux pourpre, l'azotate d'argent un précipité brun foncé, légèrement soluble dans l'ammoniaque. La composition de la purpuréine est représentée par la formule $C^{66}H^{20}Az^{2}O^{20}$. Les raies d'absorption manifestées dans le spectre de la purpuréine sont analogues à celles de la purpurine, mais toutes notablement déplacées vers le rouge.

Nitropurpuréine. La purpuréine, chauffée vers 100° centigrades avec de l'acide azotique de concentration moyenne, se transforme en nitropurpuréine qui se présente sous forme de beaux prismes écarlates. Cette substance est insoluble dans le sulfure de carbone, dans l'éther et dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, mais soluble à chaud dans l'acide nitrique moyennement concentré. Lorsqu'on chauffe ce corps, il s'enflamme. Par l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine, l'auteur n'a pas obtenu de substance d'une pureté suffisante pour en établir la composition. L'ammoniaque, en réagissant sur la munjistine, donne naissance à une substance brune qui a l'aspect de l'humus et qu'il n'a pas été possible de purifier.

Action du brome sur l'alizarine et sur la purpurine. On ajoute de une à une partie et demie d'eau bromée à une solution alcoolique d'alizarine saturée à l'ébullition et étendue, après refroidissement, de six à huit parties d'eau; on filtre et on chauffe avec précaution pour volatiliser l'alcool; il se produit des aiguilles fines d'un rouge orange foncé. Cette matière est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau et soluble dans le sulfure de carbone. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{60}H^{16}Br^{2}O^{18} = \begin{matrix} C^{20}H^{6}O^{6} \\ 2\,C^{20}H^{5}BrO^{6}. \end{matrix}$$

En faisant agir l'eau bromée de la même manière sur la purpurine que sur l'alizarine, on obtient en petite quantité une matière brune d'un aspect résineux.

Sur l'oxaniline, par M. R. SCHMIDT (1).

L'acide nitrosalicylique est aisément converti, par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en acide amido-salicylique. Ce dernier cristallise en magnifiques aiguilles, et, comme beaucoup d'autres composés amidés, forme des sels soit avec les bases soit avec les acides énergiques.

Un des nombreux produits de décomposition de l'acide amido-salicylique est l'oxaniline. Il se forme dans la distillation sèche de l'acide amidé, qu'il convient de mélanger préalablement avec de la pierre ponce. La décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide amido-salicylique.}}{HO,(C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\H^2Az\end{matrix}\right\}O^2)[C^2O^2]O} = \underset{\text{Oxaniline.}}{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + C^2O^4.$$

On traite le sublimé par l'alcool légèrement acidulé par l'acide acétique : l'oxaniline reste sous la forme d'une masse blanche inodore.

L'oxaniline, qui représente de l'aniline $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^5\end{matrix}\right\}Az$ plus O^2, se dissout dans l'eau chaude et dans l'alcool chaud, et se sépare, par le refroidissement, en cristaux un peu colorés.

La solution aqueuse brunit à l'air et laisse déposer une substance brune amorphe. Cette solution réduit facilement les solutions des métaux nobles, en prenant une teinte d'un violet magnifique. La même coloration est produite par l'acide azotique.

Une réaction caractéristique est la couleur bleu indigo foncé que la solution aqueuse d'oxaniline acquiert par son mélange avec un liquide alcalin. Cette coloration disparaît par l'addition d'un acide.

L'oxaniline s'unit aisément aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, etc., pour former des sels solubles et cristallisables. Les solutions de ces sels s'altèrent à l'air lorsqu'elles sont parfaitement neutres ; elles sont stables lorsqu'elles sont acides.

Sur une combinaison de cyanamide et d'aldéhyde, par M. C. A. KNOP (2).

L'aldéhyde dissout la cyanamide et se transforme ensuite, au bout de vingt-quatre heures environ, à la température ordinaire, en un

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. II, p. 194. Juin 1864.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 253. [Nouv. sér., t. LV.] Août 1864.

ps ressemblant à la résine-copal. Cette masse résineuse est so-le dans l'alcool et en est précipitée par l'éther en flocons blancs. .es analyses de ce corps peuvent être exprimées par la formnle :

$$Az^6C^9H^{14}O \ (1).$$

la réaction peut être exprimée par l'équation :

$$3Az^2CH^2 + 3C^2H^4O = Az^6C^9H^{14}O + 2H^2O.$$

.e corps nouveau est insoluble dans le sulfure de carbone, le chloro-me, la benzine, l'aniline qui le précipitent de sa solution alcoolique. .orsqu'on le chauffe, il se décompose tout à coup et se transforme une substance brune non étudiée encore, qui elle-même fournit, à température plus élevée, des matières huileuses.

'hydrure de valéryle se comporte avec la cyanamide comme léhyde vinique.

Sur la constitution de la caféine et de la théobromine,
par M. ROCHLEDER (2).

'acide sulfocyanhydrique et les sulfocyanures ne peuvent pas être résentés par les formules

$$C^2AzS + HS \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^2Az \\ H \end{matrix}\right\} S^2$$

ce que, dit l'auteur, ces formules n'expriment pas la décomposition ces sels par l'acide sulfhydrique en sulfure métallique et acide sul-yanhydrique; la formule

$$Az\left\{\begin{matrix} (C^2S^2)'' \\ H \end{matrix}\right.$$

ond mieux à cette réaction. Il s'ensuit que le cyanate de potasse t s'écrire

$$Az\left\{\begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ K \end{matrix}\right. \quad \text{et non} \quad \left.\begin{matrix} C^2Az \\ K \end{matrix}\right\} O^2,$$

e cyanate d'ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

) $C = 12$; $O = 16$; $Ar = 16$; $H = 1$.

) *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.* *ournal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 98. 1864. N° 18.

L'urée dérive de ce dernier sel par une transposition moléculaire, et sa formule doit être représentée par

$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Az}\begin{cases}(\mathrm{C^2O^2})''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{cases}\end{cases}.$$

La formule

$$\mathrm{Az^2}\begin{cases}\mathrm{C^2O^2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{cases}$$

est celle de la carbamide; mais l'urée ne peut pas représenter 2 équivalents d'ammoniaque, il faut donc abandonner cette formule.

La méthylurée a pour formule

$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{C^2H^2,H}\\ \mathrm{Az}\begin{cases}(\mathrm{C^2O^2})''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{cases}\end{cases};$$

la sinapoline a une constitution analogue.

Les dérivés de l'acide urique sont de l'urée dans laquelle de l'hydrogène du groupe *ammonium* est remplacé par un radical d'acide. Ainsi dans l'acide parabanique, 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le groupe diatomique oxalyle $(\mathrm{C^4O^4})''$:

$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Az}\begin{cases}(\mathrm{C^2O^2})''\\ (\mathrm{C^4O^4})''\end{cases}\end{cases}.$$

Les 2 équivalents d'hydrogène qui restent peuvent être remplacés par des métaux.

La cholestrophane qui dérive de l'acide parabanique, par l'action de l'iodure de méthyle, a pour formule :

$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{C^2H^2,H}\\ \mathrm{C^2H^2,H}\\ \mathrm{Az}\begin{cases}(\mathrm{C^2O^2})''\\ (\mathrm{C^4O^4})''\end{cases}\end{cases}.$$

L'hydantoïne représente la glycolyle-urée renfermant le radical $\mathrm{C^4H^2O^2}$ ou $(\mathrm{C^2O^2,C^2H^2})''$ à la place de 2 d'hydrogène, c'est-à-dire

$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Az}\begin{cases}(\mathrm{C^2O^2})''\\ (\mathrm{C^4H^2O^2})''\end{cases}\end{cases}.$$

cide urique donne par oxydation de l'alloxane

$$Az\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ Az\left\{\begin{array}{l}(C^2O^2)'' \\ (C^6O^6)''\end{array}\right.\end{array}\right.$$

'mant le radical $(C^6O^6)''$ de l'acide mésoxalique. L'alloxane donne éduction de l'alloxantine, combinaison de tartronyle-urée et de :alyle-urée. L'acide amalinique représente l'alloxantine + C^8H^8, .-dire de la tartronyle-urée + C^4H^4 et de la mésoxalyle-urée $]^4$.

:ide amalinique renferme donc

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^2,H \\ C^2H^2,H \\ Az\left\{\begin{array}{l}(C^2O^2)'' \\ (C^6O^6)''\end{array}\right.\end{array}\right.$$

pondant à l'alloxane et un autre groupe correspondant à l'acide ique.

ıme ce dérivé de la caféine correspond aux dérivés uriques, il ıe la caféine elle-même et la théobromime correspondent à l'a- rique.

ide urique est une combinaison d'urée avec la tartronyle-urée, de l'eau, tandis que la caféine et la théobromine renferment tartronyle, mais le succinyle, et du méthyle remplaçant de ›gène typique. Les formules de ces corps sont :

$$Az\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ Az\left\{\begin{array}{l}C^2Az \\ C^2Az \\ C^6H^2O^6\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Acide urique.

$$Az\left\{\begin{array}{l} H \\ C^2H^2,H \\ Az\left\{\begin{array}{l}C^2Az \\ C^2Az \\ C^8H^4O^4\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Théobromine.

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^2,H \\ C^2H^2,H \\ Az\left\{\begin{array}{l}C^2Az \\ C^2Az \\ C^8H^4O^4.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Caféine.

:eur termine en indiquant un moyen de purification de l'acide ; ce moyen consiste à délayer l'acide urique encore impur dans ı et à le traiter par de l'amalgame de sodium; il se dissout; on : on précipite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique; l'a- ique forme ainsi une masse cristalline.

Recherches sur l'atropine, par **M. W. LOSSEN** (1).

dissolution d'atropine, chauffée au bain-marie avec de l'acide ydrique concentré, se décompose lentement; mais, lorsqu'on

ınalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXI, p. 43. [Nouv. sér., t. LV.] 864.

élève la température jusqu'à 120° centigrades, la décomposition a lieu dans quelques heures. Il se sépare une couche sirupeuse d'une matière plus dense que la dissolution acide; on dissout cette substance, qui est un acide particulier, dans l'éther et on traite la dissolution chlorhydrique par le même dissolvant. Les solutions éthérées sont réunies et évaporées; il reste une masse épaisse et colorée en brun qui cristallise incomplétement au bout d'un certain temps. Pour purifier cet acide on le soumet à la distillation, on le dissout dans de l'eau de baryte et on le précipite par de l'acide chlorhydrique; on répète une seconde fois ce même traitement en ayant soin de décolorer la dissolution par du charbon animal et on obtient ainsi une substance cristallisée, qui, d'après l'analyse, a pour formule

$$C^{24}H^{22}O^{5}.$$

L'auteur pense qu'elle ne diffère pas des acides signalés par MM. Pfeiffer et Kraut. On se rappelle que par l'action de la soude caustique sur l'atropine, M. Pfeiffer (voir ce *Bulletin*, t. I, nouv. sér., p. 198) a obtenu un acide dont la composition est exprimée par $C^{24}H^{22}O^{5}$, et que M. Kraut, en chauffant de l'atropine avec de la baryte dans des tubes scellés, a obtenu un acide $C^{9}H^{8}O^{2}$ qu'il nomme acide *tropique*. (Voir ce *Bulletin*, t. I, nouv. sér., p. 199.)

Lorsqu'on évapore la dissolution acide, après avoir séparé l'acide tropique, il se forme un chlorhydrate déliquescent d'une base provenant de la décomposition de l'atropine.

Pour préparer cette base à l'état de pureté, on combine le chlorhydrate au bichlorure de platine, on dissout le sel double qui se forme dans l'eau bouillante et on ajoute du chlorure de potassium. Après avoir filtré pour séparer le chlorure double de potassium et de platine, on évapore la liqueur filtrée à siccité et on extrait le chlorhydrate par de l'alcool absolu; on chasse l'alcool et on fait dissoudre dans l'eau. En ajoutant de la potasse caustique, la base se sépare sous forme d'une couche huileuse, qu'on dissout dans l'éther. On chasse l'éther par la distillation et on volatilise l'alcaloïde dans un courant d'hydrogène; on l'obtient ainsi à l'état cristallisé et, pour le purifier complétement, on le chauffe de nouveau dans un courant d'hydrogène jusqu'à 120° centigrades.

L'analyse conduit à la formule $C^{8}H^{15}AzO$; ce composé fond à environ 60° centigrades et cristallise dans le système monoclinoédrique; il se dissout assez facilement dans l'eau, mieux dans l'alcool et dans l'éther, et présente alors une réaction alcaline.

Cette base semble à l'auteur être identique avec celle qu'a décrite Kraut sous le nom de *tropine.* Avec le bichlorure de platine, le lorhydrate forme un sel double, cristallisé en prismes rhombiques, i se décompose vers 150 à 160° centigrades, et dont la composition t représentée par

$$C^8H^{15}AzO,HCl,PtCl^2.$$

Si l'acide tropique est réellement $C^9H^8O^2$, la décomposition de l'a-opine peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{17}H^{23}AzO^3 = C^8H^{15}AzO + C^9H^8O^2;$$

iais si l'acide tropique correspond à l'une des formules :

$$C^{24}H^{22}O^5 \quad \text{ou} \quad C^{24}H^{24}O^5$$

ı réaction est moins simple.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE ET CHIMIE ANIMALE.

Recherches chimiques sur la germination, par **M. G. FLEURY** (1).

M. Fleury a concentré son attention sur les graines riches en ma-ières grasses ; il a recherché les modifications qu'amène la germina-ion par deux méthodes différentes. En plaçant dans un appareil main-enu à l'abri de la lumière, et communiquant avec une série de tubes ropres à doser l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'oxyde de arbone des graines qu'il a fait germer, il a pu vérifier, dans une remière série d'essais, que le végétal émet, pendant la première pé-iode de sa vie, une quantité notable d'acide carbonique ; il se dégage n même temps un gaz qui donne, par la combustion, de l'eau et e l'acide carbonique. M. G. Fleury pense que ce gaz est un hydrogène arboné, mélangé d'hydrogène, et qu'il se prcduit dans l'acte même de ı germination ; il faut toutefois remarquer que plusieurs des graines ui ont été placées dans l'appareil n'ont pas germé, qu'elles ont dû ourrir, puisqu'elles sont restées dans l'eau assez longtemps, de telle rte que l'hydrogène carboné observé provient peut-être des graines ı décomposition et non des graines en germination ; Th. de Saussure, ı effet, n'a observé d'émission de gaz hydrogène carboné que des

1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV. Janvier 1865.

graines en décomposition ; toutefois il observait du même coup une perte en azote. Or, M. G. Fleury n'a pu reconnaître aucun dégagement d'ammoniaque pendant son opération, ce qui semble indiquer que la décomposition des graines était peu avancée et militer en faveur de son opinion. Les opérations de M. G. Fleury n'ont pas été cependant assez multipliées pour qu'on puisse affirmer avec lui qu'il se dégage un hydrogène carboné pendant la germination.

Dans la seconde partie de son mémoire, M. G. Fleury procède à l'analyse immédiate et à l'analyse élémentaire des graines avant de les faire germer, puis il les analyse de nouveau après quelques jours de végétation pour reconnaître comment les principes immédiats se sont modifiés. Ses expériences, faites avec beaucoup de soin, ont porté sur le ricin, sur le colza, sur les amandes douces et sur l'épurge; en comparant ces analyses, on voit toujours la matière grasse diminuer pendant la germination, mais on reconnaît en même temps que la matière grasse accumulée dans les graines procure au végétal les nouveaux matériaux dont il a besoin pour s'accroître; le premier produit de la transformation paraît être le sucre ou la dextrine; ceux-ci s'organisent ensuite en cellulose en perdant les éléments d'un ou deux équivalents d'eau. L'action de l'oxygène de l'air ne se borne pas à brûler le carbone et l'hydrogène, qui se trouvent en excès dans les corps gras et résineux pour les amener à la composition des hydrates de carbone, tels que le sucre et la cellulose; il se fixe de plus une certaine quantité d'oxygène sur la matière grasse, et on trouve qu'un certain poids de graines oléagineuses fixe de l'oxygène pendant la germination.

La quantité d'azote contenue dans les graines paraît se retrouver intégralement dans les plantes qui ont germé.

M. G. Fleury compare, en terminant, cette combustion dont le végétal est le siége pendant sa germination à celle qui a lieu chez les animaux soumis à l'inanition, et il trouve que la disparition de la matière grasse est plus rapide dans la graine que dans l'animal, malgré la température bien plus élevée qui règne dans les organes de celui-ci.

DEH.

Matière albuminoïde, ferment de l'urine, par M. A. BÉCHAMP (1).

L'auteur prend deux parties d'urine : l'une est soumise à l'ébullition, puis refroidie, et toutes deux, additionnées d'amidon, sont portées à la température de 60°. Au bout de ce temps, dans le tube à l'urine

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 445 (1865).

ion bouillie, on constate qu'il y a eu dissolution et même saccharification partielle de l'amidon, tandis qu'aucune modification n'apparaît dans l'autre tube.

M. Béchamp conclut de cette expérience qu'il y a dans l'urine un ferment analogue à la diastase qu'il appelle *nefrozymase*, et qu'il extrait d'ailleurs de l'urine au moyen de précipitation par l'alcool, dissolution et précipitation nouvelle. La matière extraite présente, exaltée, la propriété signalée dans l'urine.

Il est à remarquer que ce ferment n'agit qu'en un temps 36 fois plus considérable que ne fait la diastase. Selon M. Béchamp, ce ferment se formerait dans le rein aux dépens de l'une des matières albuminoïdes du sang.

On peut se demander si une sécrétion quelconque et une matière organique quelconque n'a pas, au bout d'un temps quelconque, la propriété observée par M. Béchamp; si, par exemple, l'urine bouillie ne retrouverait pas la même propriété au bout de trente-six nouvelles heures.

M. Colin n'est-il pas parvenu à faire fermenter du sucre (il y a bien longtemps de cela) avec des matières azotées les plus diverses seulement après des temps entièrement différents pour les diverses matières?

Bw.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Recherches nouvelles, sur les matériaux de construction et d'ornementation, par M. Fréd. KUHLMANN (1).

Nature des principes colorants des minéraux analysés par la voie gazeuse. — La couleur que le temps imprime aux bâtiments, trouve le plus souvent son explication chimique, et c'est en facilitant l'action chimique, et non par une action propre et exclusive que l'air et le soleil jouent un rôle dans cette altération de nos monuments.

M. Kuhlmann explique l'aspect fauve doré que prennent les anciens monuments de Rome par l'action de la pluie aidée de celle de la lumière et de l'air sur les matières ferrugineuses employées pour joindre les pierres de nature calcaire; le fer dissous par l'eau pluviale (réduit

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 545.

sans doute par des matières organiques) s'est répandu sur les pierres et le calcaire a précipité l'oxyde dont il s'est teint.

Ainsi se teint le marbre autour d'un fer qui y est scellé, le socle d'une statue de bronze, etc., etc. Je crains bien que tout cela n'ait été déjà dit.

Le mémoire se termine par la description d'un procédé que l'on trouvera d'autre part à la chimie pure. Bw.

Théorie des fontes et aciers, par M. JULIEN (1).

M. Julien a déposé un grand mémoire à l'Académie; il en donne un extrait sous forme de propositions dont les unes sont des visées théoriques, propres à l'auteur, et les autres paraissent être, pour lui, les conséquences de faits observés.

L'auteur admet que le fer sous deux états, amorphe et cristallisé, et le carbone sous quatre états, liquide, amorphe, graphiteux et cristallisé concourent à la formation de l'acier doux, cémenté et fondu, de l'acier trempé, cémenté et fondu, de la fonte liquide, de la fonte grise, de la fonte blanche, de la fonte malléable.

1° L'acier chauffé au rouge cerise est une dissolution de carbone liquide dans le fer, soit amorphe, comme quand il a été fondu et coulé en lingotière mince, soit cristallisé, comme quand il sort de la caisse à cémenter;

2° L'acier trempé et la fonte blanche sont des dissolutions de carbone cristallisé dans le fer amorphe; ces deux composés ne diffèrent entre eux que par la proportion de carbone qu'ils renferment;

3° L'acier doux est une dissolution de carbone amorphe, soit dans le fer amorphe, soit dans le fer cristallisé;

4° La fonte liquide est une dissolution de carbone liquide dans le fer liquide;

5° La fonte grise, obtenue par la coulée de la fonte liquide en lingotière chaude ou en sable vert, est un mélange de graphite et d'acier dont les composants, fer et carbone, sont tous deux à l'état amorphe;

6° La fonte grise, obtenue par la coulée de la fonte liquide en sable d'étain épais, est un mélange de graphite et d'acier dont le carbone est amorphe et le fer cristallisé;

7° La fonte grise, chauffée au rouge cerise et trempée dans l'eau fraîche, est un mélange de graphite et d'acier trempé;

8° La fonte cémentée dans un oxyde métallique et devenue mal-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 159.

ble est de l'acier d'abord, puis du fer, si la réaction est suffisam-
nt prolongée;

9° La fonte blanche recuite au rouge est, froide, de la fonte grise;

M. Julien ajoute les renseignements suivants :

10° La température de solidification de la fonte grise est d'autant
is basse que sa température de fusion est plus élevée;

11° Les ampoules des fers cémentés et les soufflures des fers en fa-
ication sont le résultat de la réaction du carbone en dissolution sur
oxyde en suspension;

12° Le graphite étant du carbone amorphe, ne peut pas cristalliser
ans être du diamant. Le graphite que l'on considère comme cristallisé
n hexaèdres, est du graphite moulé dans le calcaire hexaédrique où
on le trouve.

L'auteur exprime ainsi la théorie qui le guide :

1° Les métaux ne se combinent pas entre eux;

2° Le fer ne se combine ni avec le carbone, ni avec le silicium, ni avec l'azote;

3° La chaux éteinte et le sulfate de soude hydraté sec accusent tous les caractères de la dissolution et aucun de ceux de la combinaison. Que si l'eau solide et pure est toujours cristallisée, elle peut être amorphe à l'état de dissolution.

Voici, selon M. Julien, les conséquences qui découlent de sa théorie en ce qui concerne les verres, roches ignées, bronze, soufre et phosphore :

1° Le verre liquide est une dissolution dans un silicate neutre de l'un de ses composants;

2° Le verre à vitre est une dissolution de silice amorphe dans le silicate neutre cristallisé;

3° Le verre à bouteille foncé en couleur est plus souvent une dissolution d'oxydes amorphes dans le silicate neutre cristallisé;

4° Le verre recuit est un mélange de silice ou d'oxyde, amorphe ou cristallisé, suivant la durée du recuit, et de silicate neutre amorphe;

5° Le granit est un verre liquide refroidi lentement;

6° La lave de même composition est un verre liquide refroidi brusquement;

7° Le bronze, solidifié lentement, est une dissolution d'étain cristallisé dans le cuivre amorphe;

8° Le bronze chauffé au rouge et trempé dans l'eau fraîche, dit *bronze mou*, est une dissolution d'étain amorphe dans le cuivre amorphe;

9° Le soufre liquide, refroidi lentement, est cristallisé ; refroidi brusquement, il est amorphe ;

10° Le phosphore liquide, refroidi lentement, est cristallisé, incolore et transparent ; refroidi brusquement, il est amorphe, opaque et noir ;

11° Le phosphore devenu blanc dans l'eau est une dissolution dans le phosphore cristallisé, soit d'eau solide amorphe, soit d'eau liquide.

Le sucre fondu et exposé à l'humidité de l'air devient terne, de transparent qu'il était ; c'est, comme ci-dessus, une dissolution dans le sucre cristallisé, d'eau solide amorphe ;

12° Le phosphore rouge est l'état amorphe d'un état allotropique du phosphore dont on ne connaît pas encore l'état cristallin.

Quel que soit l'état physique d'un composé, il est *combinaison* quand ses composants sont en proportions constantes et exactes : ses propriétés sont celles de ses éléments composés et non celles des éléments composants ; *dissolution*, au contraire, quand les composants sont en toutes proportions, avec ou sans maximum de saturation : ses propriétés participent de celles de ses composants.

La combinaison, en proportions indéfinies, sous l'influence de l'affinité capillaire, n'est autre chose qu'une simple dissolution solide (1).

Essai des minerais d'étain par la voie sèche (2).

Environ $6^{gr},5$ de minerai d'étain sont parfaitement pulvérisés, d'abord dans le mortier en acier, puis dans celui en agate. On choisit ensuite un creuset de Hesse d'environ 90 à 100 centimètres cubes de capacité et on y verse du cyanure de potassium en poudre, qu'on comprime fortement, de manière à former une couche d'environ 1 à 1,25 centimètre de hauteur.

On mélange intimement la poudre fine de minerai d'étain, pesée bien exactement, avec 4 ou 5 fois son poids de cyanure de potassium pulvérisé, on verse le tout dans le creuset et l'on recouvre la masse

(1) Il me semble qu'il répugne de voir dans l'acier du carbone liquide, mais je crois qu'on peut y voir dans certains cas un carbure liquide. Cette hypothèse a été exposée dans le *Répert. de Chimie appliquée ;* elle nous a paru d'accord avec les idées de M. Chevreul sur la constitution du caoutchouc avec ce que l'on sait de la permanence à l'état liquide d'une matière liquéfiée très-divisée, avec les faits connus de dissociation, enfin avec les expériences faites sur le mode d'action des acides sur l'acier selon qu'il est doux ou qu'il est trempé.

Je crois que le soufre mou est un mélange de soufre solide et de soufre liquide ; quant au phosphore noir, je n'ai jamais pu le reproduire, à moins que le phosphore blanc employé à l'expérience n'ait touché le mercure. Bw.

(2) *Chemical News*, t. x, p. 315. Décembre 1864.

avec une nouvelle couche de cyanure pur, avec lequel on rince préalablement le mortier ayant servi à faire le mélange.

On chauffe le creuset graduellement au rouge et l'on entretient cette température pendant environ 10 minutes. On le retire, en donnant quelques légers coups contre les parois pour faciliter la formation d'un bouton conique et on laisse refroidir.

En cassant le creuset, on trouve le métal réduit en un culot présentant un éclat argenté, et au-dessus une couche de scorie bien fondue.

Le cyanure de potassium du commerce contient généralement assez de carbonate de potasse pour déterminer la fusion parfaite de la gangue siliceuse ou autres que pourrait renfermer le minerai d'étain. Si ce dernier contenait du cuivre ou du plomb, on l'en débarrasserait préalablement par un traitement à l'acide chlorhydrique, ou bien l'on rechercherait ces métaux dans le bouton d'étain réduit. Ce dernier renferme généralement des traces de fer et quelquefois d'or. Il faut toujours dissoudre la scorie dans l'eau pour s'assurer qu'elle ne renferme ni grenailles d'étain, ni parcelles lourdes et non attaquées de minerai d'étain.

Des analyses faites d'après cette méthode ont fourni les résultats suivants :

	P. 100 d'étain métallique	
Minerai.	I.	II.
Échantillon n° 1	45,6	45,8
— n° 2	57,2	57,6
— n° 3	68,4	68,7

Les résultats sont donc assez concordants.

Recherches sur la combustion de la houille et du coke dans les foyers des locomotives et des chaudières fixes, par **M. COMMINES DE MARSILLY** (1).

L'auteur arrive à ces conclusions attendues que voici : un tirage très-actif, combiné dans certains cas avec une introduction d'air très-divisé dans la chambre du foyer, permet seul d'opérer la combustion complète sans excès d'air et sans fumée.

Pour que la combustion soit complète, il faut trois conditions : 1° de l'oxygène en quantité suffisante pour se combiner avec les éléments des matières volatiles et l'oxyde de carbone ; 2° un mélange intime

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 216.

de l'oxygène et du gaz; 3° une température élevée. Ces deux dernières conditions sont remplies dans les foyers des locomotives; elles ne le sont qu'imparfaitement dans ceux des chaudières fixes.

Les *Comptes rendus* donnent de cet important travail un extrait trop succinct pour qu'on puisse le réduire; il convient d'y renvoyer les hommes spéciaux que la question intéresse. Les expériences relatées sont très-nombreuses et semblent avoir été conduites avec un grand soin; les déductions sont très-nettes.

M. de Marcilly a analysé les produits de combustion de la houille et du coke depuis le moment du chargement jusqu'à celui du renouvellement de la charge, cela avec les diverses grilles, pour les diverses houilles, dans les machines fixes et dans les machines locomotives marchant à différentes vitesses.

Dans les diverses phases de la combustion du coke, l'oxyde de carbone a varié de 0 à 8,80, l'oxygène de 0 à 2,98, l'acide carbonique de 12 à 17,7, selon la vitesse qui augmente le tirage, le degré de tassement du charbon qui apporte un obstacle au passage de l'air, l'épaisseur et la température de la couche de coke en ignition qui facilite la production de l'oxyde de carbone.

Dans l'emploi de la houille, on remarque que la proportion de l'hydrogène qui s'échappe varie de 0 à 5; l'oxyde de carbone varie de 0 à 8,25.

M. de Marsilly fait remarquer que les houilles demi-grasses et beaucoup de houilles grasses peuvent brûler sans fumée, quoique l'oxygène ne soit pas en excès et qu'il y ait de l'oxyde de carbone en forte proportion dans les gaz de la combustion.

L'oxygène se porte, de préférence à l'oxyde de carbone et même à l'hydrogène libre, sur l'hydrogène des composés carbonés, et en sépare le carbone avec lequel il se combine sous l'influence d'une température très-élevée. Il est possible et même très-probable que le carbone, au sortir de sa combinaison, s'il ne trouve pas d'oxygène, transforme l'acide carbonique du milieu dans lequel il se trouve en oxyde de carbone, grâce à la température élevée qui existe. Bw.

Application de la force cristallogénique, tableaux cristallisés (suite), par **M. Fréd. KUHLMANN** (1).

Dans ce mémoire, l'auteur indique que ses tableaux cristallisés présentent la mobilité la plus grande. Les paysages se modifient sous la

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 641. — *Voir* dans ce volume, p. 112.

ÿgère influence comme les arborisations qui se produisent sur .res. Les tableaux les plus variés ont été obtenus avec le sulfate c épaissi à la gomme. En variant les épaisseurs et faisant inter- les couleurs de l'aniline, M. Kuhlmann a obtenu des effets qu'il ə très-intéressants. Le vernis au collodion ou le simple tannage, 'il y avait eu emploi de gélatine, a fixé ces images, qui ont pu nsi employées comme pièces de lanterne magique.

:e à la photographie, il a été possible de prendre des empreintes, ı varié les effets en les tirant en couleur par les procédés bien s des photographes.

Kuhlmann a également obtenu de ces reproductions par des lés analogues à ceux qu'emploie M. Auer, à l'imprimerie impé- le Vienne.

moyen qui donne les plus beaux résultats consiste à étendre le u entre deux feuilles de gutta-percha que l'on métallise et dont ınd la reproduction par la galvanoplastie selon la méthode or- e.

ıteur pense que ces tableaux cristallisés, reproduits par la galva- ;tie, présenteront de l'intérêt pour l'orfévrerie, et que leur re- ction par la gravure trouvera son application dans l'impression ;sus et la fabrication des papiers de fantaisie.

; demande si on ne pourrait pas les appliquer à la confection des de banque. Ces procédés sont brevetés (1). Bw.

ɔrisations produites par le sulfate de cuivre dans les dissolu- tions des silicates alcalins, par **M. Jules FAIVRE** (2).

herborisations appartiennent, comme les tableaux de M. Kuhl- , à la chimie récréative; on les obtient, dit l'auteur, en plaçant ues cristaux de sulfate de cuivre ou de fer dans une dissolution tendue de silicate de potasse. Le fond du vase peut être garni de bien lavé, on y laisse tomber quelques parcelles de bichromate tasse et on saupoudre de sulfate de cuivre quelques parties de ce e vase préparé ne doit plus être remué. Il est un fait qui mérite signalé : l'arbre pousse *verticalement,* puis il s'implante sur la 'erticale des branches qui s'inclinent à l'horizon, suivant un qui, dit l'auteur, reste le même pour toutes. Dans des solutions fférentes densités, la plus concentrée donne l'angle le plus aigu.

N° 43940, Kuhlmann, Lille (Nord), procédés de décor et d'ornementation re, des métaux, du papier, des tissus, etc. (4 août).

Les Mondes, t. VII, p. 344.

Sur la phénicine, nouvelle matière colorante, par M. ROTH; Rapport par M. Eugène DOLFUS (1).

Cette matière colorante se produit par l'action de l'acide azotosulfurique sur l'acide phénique liquide ou cristallisé, mais il est préférable de l'employer sous cette dernière forme. Le procédé de fabrication est fort simple, il suffit de verser l'acide azotosulfurique sur l'acide phénique et de laisser réagir. Dès que les deux acides sont en contact, ils s'attaquent avec une violence extrême, avec dégagement abondant de vapeurs nitreuses. Quand toute réaction a cessé, on ajoute au mélange de nouvelles quantités d'acide azotosulfurique, jusqu'à ce qu'une dernière addition d'acide ne développe plus de vapeurs rouges. Les additions d'acide doivent se faire successivement et par portions, pour éviter que la masse ne s'échauffe, et que l'acide phénique qui se volatilise dans cette circonstance ne prenne feu. Il est impossible d'indiquer exactement les proportions d'acide azotosulfurique à prendre pour opérer la transformation complète d'un poids déterminé d'acide phénique. Cela dépend de l'état de saturation de l'acide et de la manière d'opérer. En ayant soin de laisser refroidir le mélange avant l'addition de l'acide, et en faisant usage d'acide azotosulfurique concentré, il faut d'ordinaire 10 à 12 kilos d'acide azotosulfurique pour 1 kilo d'acide phénique.

Après le traitement à l'acide, l'opération est terminée. On jette alors la liqueur acide dans une grande quantité d'eau. Il se forme à l'instant même un précipité abondant qui, recueilli, lavé et séché, constitue le nouveau produit tinctorial. On s'est assuré que la liqueur acide ne renferme plus de matière colorante en dissolution quand elle ne se trouble plus par l'eau. Le lavage à l'eau de la substance colorante est fort long, plusieurs jours sont nécessaires pour la débarrasser des dernières traces d'acide. Cependant, comme pour l'usage de la teinture il est inutile de l'obtenir à l'état neutre, l'on peut se contenter de laver le produit incomplétement.

Cette substance se présente sous la forme d'une poudre brune amorphe, peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Les alcalis dissolvent aussi très-facilement la phénicine en lui communiquant une belle nuance bleue violacée; mais cette nuance n'existe qu'en présence des alcalis, et le moindre excès d'acide la ramène au brun.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*. Novembre 1864.

La chaux caustique la dissout également. Elle fond à une basse température en devenant noire, et se comporte dans ce cas comme une véritable résine. La phénicine est un mélange de deux matières colorantes, l'une de couleur jaune, l'autre de couleur noire, jouissant les mêmes propriétés tinctoriales.

Comme les couleurs dérivées de l'aniline, la phénicine teint la soie et la laine sans le concours d'aucun mordant. Les nuances auxquelles cette substance donne naissance sont du genre havane; mais elles surpassent en pureté et en éclat les nuances analogues fournies par des mélanges d'extraits de bois et d'orseille. Elle présente certaines analogies frappantes avec la matière colorante du cachou; aussi, de même que pour cette dernière substance, les sels métalliques oxydants en rehaussent considérablement les nuances. Un morceau de tissu de laine ou de soie teint en phénicine, de brun jaunâtre qu'il est, prend une belle nuance grenat par l'immersion dans une dissolution de chromate de potasse, ou mieux encore de chromate de cuivre acidulé d'acide sulfurique.

Le nitrate de cuivre produit un effet analogue, mais à un moindre degré.

On peut arriver au même résultat en ajoutant directement le sel métallique oxydant au bain de teinture; ce dernier procédé est même préférable, car on est alors plus maître des nuances que l'on veut obtenir.

Les tissus de coton mordancés au stannate de soude et au tannin absorbent avec beaucoup de facilité la phénicine, et prennent une nuance bois foncé par un passage en chromate de potasse à chaud; mais dans ce cas la nuance est virée au bleu par les alcalis, et la matière colorante est facilement enlevée même par le savon, ce qui n'arrive pas pour les tissus de soie et de laine, l'affinité pour la matière colorante étant beaucoup plus prononcée dans ce cas.

La phénicine, traitée par son poids d'acide nitrique concentré, est très-énergiquement attaquée, même à froid, avec dégagement de vapeurs nitreuses, et l'on obtient une pâte résineuse qui se dissout en brun foncé dans l'ammoniaque; cette dissolution donne à l'impression sur laine et soie des nuances bois assez vives, mais qui se rapprochent beaucoup des nuances obtenues par des mélanges d'orseille et de farine.

En résumé, je crois la phénicine appelée à jouer un rôle dans la teinture sur soie et sur laine en vertu de la solidité des nuances auxquelles elle donne naissance; à l'impression, la propriété d'être altérée

au vaporisage lui enlève une grande partie de son intérêt, cependant cette nouvelle substance pourra rendre des services dans l'impression sur chaîne-coton, car imprimée sur ce tissu avec addition de chlorat de potasse et d'acide tartrique, elle fournit des nuances bois égales *dans lesquelles le coton et la laine possèdent la même nuance*, résultat assez difficile à obtenir par les procédés ordinaires.

Sur les couleurs d'aniline.

Le Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse a proposé d'accorder une médaille d'honneur en or à M. Runge, pour avoir le premier découvert l'aniline et signalé son importance industrielle comme base de couleurs d'un grand éclat, et quatre médailles d'or, de plus petit module, à MM. Béchamp, Perkin, Hofmann et Verguin, dont les travaux ont permis de donner à ces matières colorantes l'usage si étendu qu'elles ont trouvé dans ces derniers temps. — Les conclusions ont été adoptées.

M. Verguin est mort avant d'avoir connu le vote de la Société industrielle.

L'écorce de soga ou coua, comme matière tinctoriale, par M. BOLLEY (1).

Lors de l'exposition de Londres en 1862, on a remarqué dans la section hollandaise les patiks, tissus genre réserve de Java, dont les nuances brunes particulières sont obtenues avec l'écorce de soga.

L'écorce de soga, d'après feu le professeur Martius, d'Erlangen, identique avec l'écorce de coua, provient de la *Rhizophora Candle*, qu'on emploie très-fréquemment dans l'île de Java, soit au tannage des peaux, soit à la teinture.

L'écorce est rouge brunâtre, ressemblant assez à des écorces de quinquina déjà vieilles; on en trouve des morceaux ayant jusqu'à $12^{mm},5$ d'épaisseur.

Épuisée par l'eau bouillante, elle fournit 30 p. $^0/_0$ de son poids d'un extrait brun, brillant et cassant. Sa solution aqueuse concentrée laisse déposer, par le refroidissement, un dépôt brun clair.

L'écorce est épuisée plus facilement par l'alcool que par l'eau. La solution alcoolique est précipitée par l'addition d'eau et d'éther. Les alcalis étendus redissolvent facilement l'extrait avec une couleur

(1) Bolley. *Schweiz. Polyt. Zeitschr.*, t. IX, 1864, p. 135.

rouge brun; les acides paraissent en précipiter de nouveau la matière colorante sans altération.

La majeure partie de l'extrait aqueux sec se dissout dans l'acide acétique concentré, et cette solution, lorsqu'elle est concentrée, est troublée par l'addition d'eau.

La solution aqueuse présente les réactions suivantes :

Avec une solution de gélatine, précipité rougeâtre; avec le chlorure ferrique, précipité noir verdâtre; avec l'acétate de plomb, précipité brun rouge; avec le chromate neutre de potasse, précipité brun chamois.

Les acides ne précipitent point la solution alcoolique, mais bien la solution aqueuse. En chauffant la solution alcoolique de l'extrait de soga, après addition d'un peu d'acides chlorhydrique et sulfurique, la coloration brune se transforme en une belle couleur rouge de sang, mais qui malheureusement ne présente aucune stabilité.

En prolongeant l'ébullition et précipitant la matière brune par l'addition d'eau et d'un alcali, on peut constater dans la liqueur filtrée, au moyen de la réduction d'une solution de tartrate sodico-cuivrique, la présence de traces de sucre.

La solution aqueuse d'extrait de soga tanne les peaux.

Plusieurs méthodes furent essayées pour obtenir une matière bien caractérisée et propre à l'analyse.

La solution alcoolique de l'extrait fut précipitée par l'éther, les flocons lavés avec de l'éther, dissous dans l'acide acétique, la solution filtrée précipitée par l'eau, et le précipité lavé à l'eau froide et desséché. Il fournit à l'analyse les nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	57,70	58,50
Hydrogène	5,00	5,18
Oxygène	37,30	36,32

En précipitant la solution alcoolique au moyen d'acétate de plomb, lavant le précipité, le mettant en suspension dans l'eau traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, épuisant le sulfure de plomb par l'alcool et évaporant la solution à siccité, on isola une matière, qui fournit :

	I.	II.
Carbone	56,76	55,71
Hydrogène	4,44	4,40
Oxygène	38,80	38,89

Ces divergences démontrent qu'on a affaire à une substance très-altérable, qui appartient évidemment à la famille des tannins et ressemble le plus au kino (à l'acide kinotannique).

L'action des acides sur elle est différente de ce qu'on observe avec le tannin de la noix de galle. Il ne se forme que peu de sucre. On n'a pu reconnaître un produit dérivé cristallisable; la masse principale paraît, au contraire, consister en une matière gommeuse assez semblable à l'acide mélantannique de M. Stenhouse.

Plusieurs essais de teinture furent exécutés avec une solution aqueuse de l'extrait d'écorce de soga ou de coua, présentant une densité de 1,04.

Sur les fils et tissus de coton non mordancés, la matière colorante brune ne se fixe pas solidement, puisque l'eau bouillante l'enlève presque complétement.

Des tissus de coton et de laine, préparés au chromate de potasse, puis passés dans la solution aqueuse de l'extrait, se sont teints en brun très-vif, en brun de cannelle.

Les tissus mordancés au perchlorure d'étain ou à l'alun se teignent également en brun clair; le mordant de fer fournit du noir.

Les nuances brunes sont toutes très-solides.

Les patiks véritables de Java, colorés simplement en brun et bleu, sont teints avec l'indigo et avec le soga, et ont été mordancés en alun.

On rencontre des tissus présentant la nuance rouge jaunâtre. M. Bolley pense que ces tissus ne sont point teints avec l'écorce de soga; leur réaction indiquerait plutôt l'emploi de matières colorantes analogues à la garance; on s'est servi peut-être pour les teindre du munjeet, qui, d'après M. Stenhouse, fournit avec les mordants d'alumine une nuance orangée.

M. Bolley a trouvé que l'extrait de soga, distillé dans un courant d'acide carbonique, fournit de l'acide pyrogallique, mais nullement en quantité considérable.

Sur la matière colorante de l'orléans, la bixine, par MM. BOLLEY et MYLIUS (1).

La matière colorante de l'orléans a été isolée d'après le procédé de M. Piccard, légèrement modifié (2).

On lave de l'orléans de Cayenne avec de l'eau, jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus que légèrement colorée; on sèche le résidu, on l'épuise par l'alcool concentré et bouillant; on filtre et l'on évapore au bain-marie. En faisant digérer le résidu avec l'éther, il se sépare

(1) Bolley. *Schweiz. Polyt. Zeitz*, t. IX, 1864, p. 134.
(2) *Répertoire de Chimie appliquée*, 1861, p. 419.

en deux matières, l'une facilement, l'autre difficilement soluble. M. Piccard avait surtout traité la première; mais l'expérience ayant démontré que le principe colorant pur était peu soluble dans l'éther, c'est la seconde qui servit à sa préparation. En l'épuisant à plusieurs reprises par l'éther bouillant, il reste un résidu rouge de cinabre, infusible à 100°. Pour s'assurer de sa pureté, il fut dissous dans l'alcool et précipité partiellement et successivement par une solution alcoolique d'acétate de plomb. Les laques plombiques lavées à l'alcool, délayées dans l'eau, décomposées par l'hydrogène sulfuré, le précipité de sulfure de plomb et de matière colorante bien lavé à l'eau, séché, épuisé par l'alcool, fournirent des solutions rouges qui furent enfin précipitées par l'addition d'eau et les précipités rouges recueillis sur des filtres, séchés à 100° et soumis à l'analyse fournirent :

	Calcul.	Expérience I.	Expérience II.	Moyenne.
Carbone	60	60,44	60,80	60,520
Hydrogène	6	6,03	6,02	6,025
Oxygène	32	33,53	33,18	33,355
	98	100,00	100,00	100,000

correspondant à la formule

$C^{10}H^{6}O^{4}$ (anc. équival.) ou $C^{5}H^{6}O^{2}$ (nouv. formules).

Les diverses laques ayant fourni des matières colorantes présentant la même composition, on peut en conclure que la matière rouge était sensiblement pure. Si l'on conserve à ce principe colorant le nom de bixine, il en résulte que la bixine est une matière colorante rouge résineuse, comme le sont la santoline, le sang dragon, etc.

La bixine pure n'est point encore altérée à 145° C. Elle est amorphe et ne subit aucune altération sous l'influence des acides hydrochlorique et sulfurique étendus. L'acide nitrique faible modifie sa couleur en jaune. L'acide nitrique concentré détruit la bixine et l'addition d'eau précipite dans la liqueur renfermant le produit de la réaction une matière jaune floconneuse, émettant après lavage à l'eau une forte odeur de musc.

Sous ce rapport la bixine se comporte comme l'huile de succin.

La bixine se dissout le plus facilement dans l'alcool bouillant; elle est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids; mais les solutions alcalines et l'eau de savon en dissolvent des quantités assez notables.

Des essais pour déterminer l'équivalent de la bixine n'ont point donné de résultats satisfaisants.

Il résulte de ces données que les anciennes analyses et formules de M. Kerndt doivent être mises de côté, ce chimiste n'ayant évidemment opéré que sur une matière encore très-impure.

Épuration des eaux (1).

Chaque jour les industriels sont sollicités par des inventeurs qui leur offrent des moyens de corriger les eaux et de les rendre moins inconstantes et plus propres aux applications. Ces procédés sont presque toujours les mêmes; aussi M. Dumas a-t-il pensé qu'il était bon d'avertir l'industrie que les recettes qui lui sont proposées sont connues depuis longtemps et du domaine public.

En 1832, consulté par M. Muret de Bord, M. Dumas conseillait l'emploi de la chaux pour précipiter la chaux qui est à l'état de bicarbonate; M. Darcet a fait aussi l'application de ce même mode d'épuration. Le carbonate de soude a été indiqué, dans le même temps, par M. Dumas pour corriger les eaux séléniteuses. M. Péligot en a vu l'emploi chez MM. Numa-Grar, et Gaultier de Claubry se rappelle qu'en 1835, il voyait épurer les eaux par ce procédé.

Les industriels peuvent donc, sans qu'on leur impose aucune condition, se servir de ces moyens, que le bas prix actuel des réactifs permet d'appliquer sans une grande dépense.

Recherches sur la composition des fromages, par M. PAYEN (2).

L'article « Fromages » du précis des substances alimentaires de M. Payen (3) renferme des données nouvelles sur la théorie de la fabrication des fromages et sur la composition des principaux d'entre eux. L'auteur explique l'erreur singulière commise par M. Blondeau, et que j'ai déjà signalée en rendant compte de son mémoire sur le roquefort.

Les lecteurs du *Bulletin* auront remarqué la note sur laquelle j'appelais leur attention sur le résultat considérable qui ressortait du travail de M. Blondeau, et qui n'était rien moins que la transformation de la matière azotée en matière grasse.

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Janvier 1864.

(2) *Précis théorique des substances et alimentaires.*

(3) M. Payen vient de faire paraître à la librairie Hachette la quatrième édition de son *Précis théorique et pratique des substances alimentaires.* Je n'ai pas à faire l'éloge de ce livre classique. Je dirai seulement que cette nouvelle édition est considérablement augmentée et qu'elle renferme des documents très-intéressants et que j'en recommande la lecture aux hygiénistes, aux agriculteurs, aux magistrats chargés de prévoir et surveiller l'approvisionnement des villes. Bw.

os événement scientifique m'avait paru plus que douteux, il a
ın moins douteux à la section des sciences physico-chimiques
ciété d'Agriculture.

yen indique que le point de départ de l'hypothèse de la transn du caséum en matière grasse a été l'analyse du fromage au où il est introduit dans les caves; l'auteur n'y a trouvé que e 2 p. $^0/_0$ de matière grasse, ***résultat inadmissible***, car ces fro- ›nt préparés avec le lait le plus crémeux que l'on connaisse, › brebis; or, cette quantité est de beaucoup inférieure à celle 'erme le fromage blanc dit à la pie!

ur donne les résultats de ses analyses des fromages les plus ıts de notre consommation, je les ai réunis en un tableau.

	Roquefort.	Gruyère.	Hollande normal.	Neufchâtel frais.	Neufchâtel fort.	Camembert.	Brie.	Chester.	Parmesan.	Double crème de fromage.
....	34.5	40.0	36.10	36.58	34.47	51.94	45.25	35.93	27.56	9.480
azotées.....	26.5	31.5	29.4	8.0	13.03	18.90	18.48	25.99	44.08	18.396
on calculé)...	4.210	5.000	4.8	1.27	3.31	3.00	2.934	4.126	69.97	2.92
es grasses...	30.1	24.0	27.54	40.71	41.91	21.05	25.73	26.34	15.95	59.878
oncentration.	5.0	3.0	0.93	0.51	3.63	4.71	5.61	4.16	5.72	6.472
non azotées te..........	4.0	1.5	4	15.80	6.96	4.40	4.93	7.59	6.69	5.774

lle l'attention sur cette remarque importante de M. Payen.

›mparant entre eux les différents fromages, on arrive à con- ›s analogies notables entre ceux qui ont été préparés suivant deux méthodes distinctes, savoir :

fabrication à froid avec le concours des végétations cryptoga-

préparation à chaud, dont les produits sont parfois désignés dénomination de *fromages cuits*, en tout cas, obtenus sans le s des moisissures dont on cherche, au contraire, à éviter le pement.

ı range en deux classes ces deux sortes de fromages, les analo- ›s chacune d'elles deviennent plus apparentes, comme on peut le jetant un coup d'œil sur le parallèle synoptique établi plus loin.



S'il était permis de tirer une conclusion très-générale d'un petit nombre d'expériences, à la vérité concordantes entre elles, on pourrait dire que les fromages *faits*, obtenus à froid sous les influences des fermentations prolongées et des végétations cryptogamiques, ont une réaction alcaline (due à des productions ammoniacales), tandis que les *fromages cuits*, obtenus sans le concours des moisissures, conservent une réaction acide; qu'enfin les fromages frais, ainsi que beaucoup d'expérimentateurs l'avaient observé, sont doués d'une réaction acide :

Fromages faits à froid.	Réaction.	*Fromages cuits.*	Réaction
Neufchâtel fait	alcaline	Chester	acide
Brie	—	Gruyère	—
Camembert	—	Hollande	—
Roquefort	—	Parmesan	—
Double crème de fromage	—	Fromage frais, blanc dit à la pie	—

On voit de plus par ces derniers résultats que les fromages frais, qui n'ont pas subi de fermentation prolongée, ont une réaction acide.

Nous avions admis que, dans les fromages soumis aux influences atmosphériques plus ou moins prolongées et aux végétations cryptogamiques, les matières grasses du beurre, ainsi qu'on l'avait précédemment annoncé, étaient *acidifiées*, en partie du moins, c'est-à-dire dédoublées en acides gras et glycérine hydratée.

Nous avons voulu savoir si ce dédoublement commencerait avant les longues fermentations que doivent subir les fromages faits.

L'expérience eut lieu sur un fromage blanc (*à la pie*), dont nous avons donné plus haut la composition : sa matière butyreuse, extraite par l'éther hydrique avait un point de fusion de 34°; en la dissolvant de nouveau dans l'éther, et ajoutant à la solution de l'hydrate de chaux pulvérulent, on devait combiner les acides gras libres et les rendre dès lors insolubles dans l'éther, il devenait donc facile de les séparer. D'un autre côté, on pouvait extraire du composé insoluble les acides gras en les déplaçant par un acide plus énergique (l'acide chlorhydrique); par ce procédé on obtint, en effet, la matière grasse neutre dont le point de fusion fut trouvé égal à 24°. Quant aux acides gras dégagés de la chaux, leur point de fusion était de 35°; ainsi donc pendant la formation du fromage blanc, une portion de matières grasses s'était modifiée. C'est donc un des phénomènes qui, en effet se produisent durant les premiers actes de la formation des fromages.

Sur la nature de l'eau des huîtres, par M. PAYEN (1).

L'eau qui baigne l'huître n'est pas simplement de l'eau de mer; elle renferme moins de sel et plus de matière organique que celle-ci.

Agitée avec l'éther, elle laisse déposer une substance analogue à l'albumine, contenant 8,75 d'azote p. $^0/_0$.

M. Payen pense que l'eau d'huître joue son rôle dans l'alimentation. La matière organique représente les 0,00056 du liquide, qui est ainsi constitué :

Eau	95,888
Sels	3,022
Substances azotées	0,560
Matières non azotées	0,529

Le poids du liquide dans l'huître est à peu près égal à celui de la chair.

Pour une douzaine d'huîtres pesant 1,482, l'auteur a trouvé :

Coquilles	1,209
Chair	0,112
Liquide	0,102

En traduisant l'azote de l'huître en matière alimentaire, M. Payen a vu qu'une douzaine d'huîtres représente environ un dixième de la ration d'un homme en matière azotée. Bw.

Analyse immédiate du pin pignon, par M. PAYEN (2).

Ce fruit comestible est oléagineux; sa puissance nutritive, à siccité égale, est à peu près celle de la noix. Mais à l'état frais elle est plus considérable, l'amande du pin pignon étant moins aqueuse que celle de la noix.

Voici les résultats de l'analyse :

Eau	5,71
Huile grasse	42,50
Matière azotée (azote 6,44)	39,45
Cellulose et traces d'amidon	0,50
Substances minérales	4,14

L'amande épurée d'huile donne 11,87 d'azote et 9,04 de cendres.

Bw.

(1) *Précis théorique et des substances alimentaires.*

(2) *Ibid.*

Matière grasse, principe immédiat des tissus animaux,
par M. PAYEN (1).

Berzelius, Schulz et M. Liebig, en donnant l'analyse de certaines parties comestibles de la chair des animaux, n'ont pas indiqué les matières grasses au nombre des principes immédiats contenus dans ces tissus.

M. Payen démontre que les portions de la chair animale, lors même que les tissus adipeux interposés ne sont pas discernables à l'œil nu, contiennent cependant des portions de graisses qui sont loin d'être négligeables.

C'est ainsi que les corps gras constituent les 0,06 du poids d'un cœur de bœuf frais, soit 24,3 $^0/_0$ du même organe entièrement desséché. Le cœur de mouton donne des résultats semblables. Bw.

Faits pour servir à l'histoire de l'huile d'olive,
par M. A. LAILLIER (2).

L'histoire de l'huile d'olive renferme déjà de nombreux moyens de reconnaître la pureté de cette huile. M. Laillier ajoute les suivants :

8 gr. d'huile d'olive ayant été mêlés dans un tube avec 2 gr. d'acide chlorhydrique à 1/8, l'huile est falsifiée si le réactif, 24 heures aprè la séparation, est opaque à la lumière du jour, soit que l'opérateu place son tube entre son œil et la lumière directe, soit qu'il se plac entre la lumière directe et le tube.

3 grammes d'un mélange de 2 parties d'acide chromique, 1/8e 4 1 partie d'acide azotique à 40°, agités dans un tube avec 8 gr. d'hui d'olive, quelles que soient la provenance et la qualité, pourvu qu'el ne soit pas rance, ne produisent aucun dégagement de caloriqu mais déterminent, au bout de 48 heures au plus, un commenceme de concrétion; puis cette concrétion devient en quelques jours com plète, elle est suivie de l'absorption entière du réactif par l'huile c lin et de la coloration *en bleu* (3) de cette dernière; tandis que les au tres huiles grasses échappent, *pour la plupart*, à ces phénomènes, o

(1) *Précis théorique et des substances alimentaires.*

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 133 (1865).

(3) Cette coloration est-elle due au sel de chrome ou à un composé oxygéné d l'azote? Je ne crois pas en tous cas qu'il y ait lieu de s'en préoccuper au poi de vue d'une matière tinctoriale. J'ai pourtant souligné, et chaque fois que j' penserai, je mettrai toujours en relief les phénomènes de coloration dans le bo que chacun et non un seul puisse en faire l'application. Bw.

;ut dire que *toute* huile d'olive qui ne les présente pas complétement
)it être considérée comme étant de l'huile d'olive *falsifiée*. Bw.

Fabrication du sucre de betteraves, par MM. CUISINIER et LEPLAY (1).

Je crois qu'il y a peu de chose à faire chez un fabricant soigneux, soucieux de sa fabrication, qui, pourvu de bons appareils, choisit ses réactifs, les approprie avec intelligence et surtout entretient son usine avec une grande propreté et conduit ses opérations avec une régularité patiente.

Ces diverses variantes de procédés qui se succèdent sont successivement abandonnées; elles donnent toutes au début des résultats excellents, mais ces résultats tiennent au soin avec lequel le travail est suivi en vue des essais; ils prouvent que si l'invention n'est pas nuisible, qu'elle l'est moins, en tous cas, que le manque de surveillance dès que le procédé est abandonné à lui-même, dès que le travail est revenu à sa conduite ordinaire; les beaux résultats disparaissent quand le déficit ou la dépense ne sont pas augmentés.

Voici en quels termes MM. Cuisinier et Leplay résument leur nouveau procédé :

1° Défécation à la méthode ordinaire au moyen de la chaux;

2° Ébullition immédiate du jus déféqué jusqu'à réduction à moitié du volume du jus, préalablement à tout moyen d'épuration;

3° Traitement du jus ainsi évaporé par le *noir fin épurant;*

4° Évaporation du jus jusqu'à l'état de sirop à 25° Baumé en présence du *noir épurant;*

5° Clarification ordinaire et filtration mécanique à travers un filtre en coton des sirops à 25° degrés;

6° Cuite par les moyens ordinaires;

7° Cristallisation;

8° Disposition spéciale pour recueillir l'ammoniaque dégagée pendant les premiers temps de l'évaporation du jus!

Je ferai observer que le noir fin n'est pas pour ces messieurs du noir ordinaire, c'est un petit noir spécial qui a la propriété d'agglomérer les sels de chaux insolubles, d'empêcher les adhérences sur les serpentins, de faciliter la cuite, d'empêcher la fermentation, de donner un grain nerveux quel que soit le procédé employé, et qui permet, si on en use en quantité suffisante, de supprimer le gros noir, etc., etc.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 221 (1865).

MM. Cuisinier et Leplay ont eu la pensée de recueillir niaque dégagée pendant les premiers temps de l'évaporation ils affirment qu'une fabrique produisant 1,000 hectolitres de jour est susceptible de donner jusqu'à 300 kilogrammes d d'ammoniaque par jour.

Les auteurs déclarent que tout ce qui a été écrit jusqu'à e fabrication du sucre jette peu de lumière sur les difficultés rencontre et que l'on désigne sous les noms de cuite difficile o sible, et, en conséquence, ils établissent un corps de doctrin vais reproduire, laissant au lecteur le soin de distinguer c nouveau et d'apprécier le but réel de cette énonciation de p les auteurs n'indiquant pas dans leur note quels sont ceux préceptes qu'ils ont inscrits dans des brevets (1).

1° L'altération désignée sous le nom de fermentation est particulièrement par la décomposition spontanée des matière qui ont échappé à tous les moyens d'épuration employés dans cation.

2° En faisant bouillir les jus et sirops de betteraves pendant plus ou moins prolongé, en présence des alcalis caustiques, soude et chaux, ces matières azotées sont décomposées, et il r cette décomposition de l'ammoniaque qui se dégage, du carb chaux qui se précipite, et une épuration plus complète q que l'on produit par les moyens ordinairement employés, saturation par l'acide carbonique, filtration sur le noir an grain, qui laissent une partie de ces matières azotées en di dans le sirop.

3° Ces alcalis, potasse, soude et chaux, existent pour ainsi d rellement dans le jus déféqué, et il suffit de faire bouillir ce toute opération pour produire cette épuration.

4° Le plus souvent aussi la potasse et la soude n'existent p le jus de betteraves déféqué, en suffisante quantité pour pr décomposition de ces matières, et alors on augmente l'effet de l'ébullition en ajoutant au jus une nouvelle quantité de ce

5° La difficulté dans la fabrication du sucre de betteraves, sous le nom de difficulté ou impossibilité de cuite, n'est p seulement, comme on le croit généralement, à la présence de

(1) Il est fâcheux que l'on présente à l'Académie des sciences des no tifiques sans indiquer les points sur lesquels il y a brevet. Le lecteur, être un industriel, risque de se mettre involontairement dans le cas d' suivi comme contrefacteur. I

libre et du sucrate de chaux, mais à la présence de sels de chaux neutres, sur lesquels le noir animal revivifié est sans action et sur lesquels le noir neuf n'a qu'une action très-limitée.

6° En décomposant ces sels neutres de chaux par un sel soluble dont l'acide est susceptible de donner une combinaison insoluble avec la chaux, la décomposition du sel neutre de chaux a toujours lieu; dans ce cas, la cuite est toujours facile, rapide et complète.

7° Nous avons signalé comme opérant cette décomposition certains sels de potasse et de soude, et nous avons accordé une préférence particulière aux carbonates et phosphates de ces bases.

8° Nous avons reconnu également que pour produire ces deux effets, de faciliter la cuite des sirops et d'en rendre la fermentation impossible, il est de beaucoup préférable d'unir ces produits chimiques, soit isolément, soit ensemble, à du noir animal en poudre, qui a pour résultat d'agglomérer les sels de chaux insolubles qui se forment par l'addition de ces produits, d'en empêcher l'adhérence sur les serpentins d'évaporation et d'en opérer la séparation complète.

9° Tous ces faits nous ont conduits à préparer un noir fin en poudre, auquel nous avons donné le nom de *noir épurant*, qui a surtout pour effet, ajouté à la chaudière d'évaporation, non-seulement de rendre la cuite toujours facile, rapide et complète et d'empêcher la fermentation, mais encore de produire une épuration plus complète que les moyens généralement employés, et qui se manifeste immédiatement dans le cristallisoir par une plus grande quantité de sucre et par un grain plus sec, plus dur et plus nerveux, quel que soit le procédé de fabrication employé.

10° Nous avons reconnu, en outre, que si l'on emploie ce noir à une dose suffisante, et dans certaines conditions, on peut arriver à supprimer la filtration des jus et sirops sur le noir en grain, et par suite à supprimer l'emploi du noir en grain lui-même dans la fabrication du sucre de betterave.

11° Les sirops épurés par cette méthode sans l'emploi du noir en grain, quoique plus colorés, peuvent donner des sucres d'une nuance aussi élevée qu'avec l'emploi du noir en grain, pourvu que ces sirops, avant la cuite, aient été soumis à la clarification, à une bonne filtration mécanique qui en sépare le noir fin et les matières insolubles qui se sont précipitées pendant l'évaporation du jus.

12° La cause qui produit la coloration des sucres bruts réside surtout dans la précipitation d'une matière insoluble qui se forme pendant la cuite du sirop et qui fixe la matière colorante dans le cristal

du sucre. Quand l'épuration a été suffisante dans la première période de l'évaporation, il se forme plus de précipité dans la deuxième période, c'est-à-dire pendant la cuite.

13° La quantité d'ammoniaque qui se dégage, surtout dans les premiers temps de l'évaporation du jus, en présence du noir épurant, est considérable et pourrait être parfaitement recueillie. Des expériences directes nous ont démontré qu'une fabrique de sucre produisant 1,000 hectolitres de jus par jour était susceptible de donner jusqu'à 300 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par jour. Bw.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Bain de virage, par M. CAREY LEA (1).

Ce procédé, dit M. Carey Lea, permet d'obtenir de très-beaux tons : soit que l'on emploie du papier albuminé, ou simplement du papier salé.

La préparation du bain est du reste très-simple :

Dans un vase de verre, l'auteur fait une dissolution aqueuse de 0,25 c. de potasse caustique et la sature d'acide benzoïque. Il est important de mettre un excès d'acide. Lorsque l'acide benzoïque refuse de se dissoudre dans la solution, on est averti que l'alcali est entièrement neutralisé ; on chauffe alors jusqu'à ce que l'excédant d'acide soit dissous. On ajoute 0,18 à 0,25 de chlorure d'or en solution, puis enfin, de l'eau, jusqu'à ce que l'on ait atteint le volume de 250 à 350 grammes, selon le degré de force que l'on veut avoir eu égard à la température et à la saison.

Ce bain peut servir de suite, il se conserve également bien ; mais M. Carey Lea ne dit pas s'il peut servir plusieurs fois, comme celui que recommandent MM. Davanne et Girard, par exemple, ou s'il faut le mettre au résidu, après chaque journée de travail, comme la plupart des bains de virage employés actuellement.

(1) *Philadelphia photographer*, 1er décembre 1864.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 MARS 1865.

Présidence de M. Pasteur.

MM. J. BOUSSINGAULT et Emile AMAGAT sont nommés membres résidents.

M. TERREIL adresse une réclamation à l'occasion d'un article de M. SCHŒNBEIN, sur l'urine.

M. BERTHELOT, au nom de M. FAUSTO-SESTINI, expose des faits relatif aux métamorphoses chimiques de la santonine.

M. BERTHELOT fait connaître l'action que les alcalis anhydres exercent sur les éthers.

M. WURTZ communique, de la part de MM. LAUTEMANN et D'AGUIAR, des recherches sur les naphtalines nitrées et les bases dérivées.

M. FRIEDEL rend compte, au nom de M. MENSCHUTKINE, de la suite du travail de ce chimiste sur l'acide acétopyrophosphoreux.

MM. FRIEDEL et CRAFTS annoncent qu'ils ont réussi à obtenir le silicate de méthyle par l'action de l'esprit de bois parfaitement pur et sec sur le chlorure de silicium. En chauffant ensemble du zinc-méthyle et du chlorure de silicium, ils ont préparé le silicium-méthyle.

SÉANCE DU 24 MARS 1865.

Présidence de M. Pasteur.

M. MONNOT, à Balagny (Oise), est nommé membre non résident.

M. SEMENOFF présente des considérations sur les volumes atomiques des corps organiques et inorganiques, et sur les équations auxquelles donnent lieu les volumes atomiques des corps dans les réactions chimiques. Cette communication sera continuée dans la séance suivante.

M. WILLM, au nom de M. SCHÜTZENBERGER, présente une réclamation

de priorité au sujet d'un mémoire de M. STENHOUSE sur des dérivés d
l'alizarine et de la purpurine.

M. WURTZ, au nom de M. LIPPMANN, communique des recherches su
la conversion du chlorure de benzoïle, d'abord en hydrure de benzoïle
puis en alcool benzylique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique se
et de l'amalgame de sodium.

M. WURTZ fait observer que cette dernière transformation avait déj
été réalisée par M. FRIEDEL.

M. FRIEDEL, au nom de MM. HARNITZKI et MENSCHUTKINE, expose l
résultats des recherches de ces chimistes sur les *glycérals*, nouvel
série de combinaisons analogues aux acétals.

M. FRIEDEL, au nom de MM. CRAFTS, PFAUNDLER et SALET, rend comp
de plusieurs systèmes de régulateurs, destinés à maintenir la temp
rature constante pour les étuves et les bains d'huiles.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'iodhydrate d'éthylène bromé et sur sa décomposition pa
l'hydrate d'oxyde d'argent et par l'acétate d'argent,
par M. PFAUNDLER.

L'éthylène bromé C^2H^3Br, chauffé pendant plusieurs jours à 10
en vase clos, avec un excès d'acide iodhydrique concentré, se combi
en grande partie avec cet acide et fournit un liquide brun, dense, q
peut être décoloré à l'aide de la potasse, et purifié par distillation fra
tionnée.

Dans la distillation, on recueille toujours une quantité notable d'é
thylène bromé échappé à la réaction. C'est entre 146 et 170° que pas
la plus grande partie du produit. Lorsque la température s'élève da
vantage, le résidu se décompose avec mise en liberté de vapeu
d'iode.

Le produit, purifié par la distillation, constitue un liquide dens
insoluble dans l'eau, incolore, d'une odeur agréable. Son point d'é
bullition a été trouvé de 144° centigr. (avec correction 147°,2).

L'analyse a donné les résultats suivants :

0gr,6913 de matière brûlée avec du chromate de plomb et de l'oxyd
de cuivre, ont donné 0,260 d'acide carbonique et 0,116 d'eau.

0gr,8177 de matière traités par le procédé de M. Carius ont donn
1gr,4715 d'un mélange de bromure et d'iodure d'argent.

0,4988 du mélange de bromure et d'iodure ont fourni 0,9553 de chlorure d'argent.

Ces résultats s'accordent avec la formule C^2H^4BrI.

C^2H^4BrI			Théorie.	Trouvé.
2C	=	24	10,21	10,26
4H	=	4	1,70	1,86
Br	=	80	34,04	33,92
I	=	127	34,04	54,43
				100,47

La détermination de la densité de vapeur a donné les nombres suivants :

Excès de poids du ballon,	$1^{gr},750$
Température de la balance,	$10°,5$
Température du bain,	$191°,0$
Hauteur barométrique au moment de la pesée,	$735^{mm},4$
Hauteur barométrique au moment de la fermeture du ballon,	$736^{mm},5$
Capacité du ballon,	$345^{c.c}$

On conclut de là pour la densité 8,314. La théorie exige 8,120.

L'excès de l'expérience sur la théorie s'explique par une légère décomposition qui a eu lieu avec mise en liberté d'iode. A une température encore plus élevée, on a obtenu un résultat encore plus éloigné de la théorie.

Le corps qui vient d'être décrit perd immédiatement son iode lorsqu'on le met en contact avec l'azotate d'argent. Mélangé avec une solution aqueuse de ce sel, tout l'iode qu'il renferme se transforme à la température ordinaire en iodure d'argent, et de l'éthylène bromé est mis en liberté.

$$C^2H^3Br,HI + \left.\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O = C^2H^3Br + AgI + \left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Les deux corps C^2H^3Br,HI et AgI ayant exactement le même équivalent, l'iodure d'argent formé doit peser juste autant que la substance employée.

$0^{gr}335$ de matière ont en effet fourni $0^{gr}330$ d'iodure d'argent.

On pouvait espérer que la réaction de l'hydrate d'oxyde d'argent sur l'iodhydrate d'éthylène bromé aurait lieu suivant l'équation :

$$C^2H^3Br,HI + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O = AgI + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4Br\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alcool bromé.}}$$

Malheureusement il n'en est rien ; il se forme bien de l'iodure d'ar-

gent; mais le résidu C^2H^3Br,H^2O se décompose en éthylène bromé et en eau.

Cette expérience n'ayant pas donné le résultat désiré, on a cherché à obtenir l'éther acétique correspondant à l'alcool bromé. L'acétate d'argent en solution éthérée ne réagit pas à 100° sur l'iodhydrate d'éthylène bromé. En chauffant le mélange à 125°, on est parvenu à déterminer la réaction, avec formation de bromure et d'iodure d'argent, d'aldéhyde, d'acétate d'éthyle et d'acide acétique.

La production de tous ces corps s'explique par les équations suivantes :

$$\text{I.}\quad C^2H^4BrI + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Ethylène bromé.}}{C^2H^3Br} + AgI + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\text{II.}\quad C^2H^4BrI + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + AgBr + AgI + \underset{\text{Ac. acét. anhydre.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide acétique anhydre réagit sur l'éther, ainsi qu'il suit :

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{2\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

La quantité d'aldéhyde produite est assez considérable; la réaction exprimée par l'équation II est donc dominante. Cette réaction est remarquable en ce qu'elle réalise une transformation indirecte de l'éthylène en aldéhyde.

Sur l'acide diamidosalicylique et sur ses combinaisons avec les acides, par M. Alexandre SAYTZEFF.

Lorsque M. Piria a transformé l'asparagine en acide malique, au moyen de l'acide azoteux, ce chimiste a donné par là une méthode générale pour convertir les acides amidés dans les oxacides correspondants. Cette réaction a été représentée jusqu'ici par l'équation générale suivante :

$$R,H^2Az + AzO^3 = RHO^2 + 2Az + HO.$$

Cependant les travaux de M. P. Griess (1) concernant l'action de l'acide azoteux sur les acides amidés aromatiques, ont montré cette réaction sous un nouveau jour et ont changé l'idée qu'on se faisait anciennement de cette transformation. On sait maintenant que l'a-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 201, et t. CXVII, p. 1.

cide azoteux transforme les acides amidés, en premier lieu, en des acides plus riches en azote, et que ceux-ci, sous l'influence de l'eau, dégagent leur azote et forment des oxacides. Ainsi l'acide azoteux ne prend pas directement part à la formation des oxacides. Les deux phases de la réaction sont indiquées par les équations suivantes :

$$R,H^2Az + AzO^3 = (R - H)Az^2 + 3HO$$
$$(R - H)Az^2 + 2HO = R,HO^2 + 2Az.$$

Jusqu'à présent les acides monoamidés seuls ont été traités par l'acide azoteux.

L'acide azoteux agira-t-il de la même manière sur les acides diamidés et pourra-t-on obtenir des acides azotés analogues aux acdies de M. Griess? L'étude encore imparfaite des acides diamidés est cause que cette question n'est pas résolue; on ne connaît jusqu'ici que l'acide diamidobenzoïque. Le travail de M. R. Schmitt (1) sur l'acide amidosalicylique m'a donné l'idée de préparer l'acide diamidosalicylique avec l'acide dinitrosalicylique et de l'étudier dans le sens indiqué.

Si l'acide azoteux agissait sur l'acide diamidosalicylique de la même manière que sur les acides monoamidés, on devrait obtenir l'acide tétrazosalicylique, lequel, décomposé par l'eau, donnerait l'acide dioxysalicylique (acide gallique), comme l'indiquent les équations

$$\underset{\text{diamidosalicylique.}}{\underset{\text{Acide}}{C^{14}H^8Az^2O^6}} + 2AzO^3 = \underset{\text{tétrazosalicylique.}}{\underset{\text{Acide}}{C^{14}H^2Az^4O^6}} + 6HO.$$

$$C^{14}H^2Az^4O^6 + 4HO = \underset{\text{(ac. gallique).}}{\underset{\text{Ac. dioxysalicylique}}{C^{14}H^6O^{18}}} + 4Az.$$

Les expériences tentées dans cette direction ont donné des résultats négatifs, et par suite je me borne à décrire la formation et les propriétés de l'acide diamidosalicylique.

Acide diamidosalicylique $HO(C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\(H^2Az)^2\end{matrix}\right\}O^2(C^2O^2)O.$ — Pour obtenir cet acide on a pris, non pas l'acide dinitrosalicylique, mais son éther méthylique, qui avait été préparé avec l'essence de gaulteria, par la méthode de M. Cahours (2).

Parties égales d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique ont été introduites dans une fiole refroidie avec de l'eau. Dans ce mélange on

(1) Schmitt, *Dissertation inaugurale*. Marbourg 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* [3e série], t. xxv, p. 6.

a versé l'essence de gaulteria goutte à goutte jusqu'à ce que l'essence cessât de se dissoudre. On a ajouté encore un peu du mélange des acides azotique et sulfurique, on a fortement agité et on a abandonné le mélange pendant quelque temps à lui-même. En versant le liquide fortement coloré dans huit fois son volume d'eau, il s'est précipité une masse jaune formée d'éther méthylique de l'acide binitrosalicylique mélangé avec du trinitrosalicylate de méthyle et avec du dinitranisol.

Lorsqu'on dissout le mélange dans de l'alcool chaud, le dinitrosalicylate de méthyle et le dinitranisol se déposent promptement après refroidissement, tandis que le trinitrosalicylate de méthyle reste presque entièrement en dissolution. Le dinitranisol étant plus soluble dans l'alcool que le dinitrosalicylate de méthyle, on parvient à les séparer par des cristallisations répétées. Le rendement en dinitrosalicylate de méthyle, d'après cette méthode, est assez considérable, et d'autant plus grand qu'on refroidit mieux le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique; dans le cas contraire la quantité de dinitranisol augmente aux dépens du dinitrosalicylate.

La transformation de l'éther dinitrosalicylique en acide diamidosalicylique m'a très-bien réussi en employant la méthode que M. Lautemann (1) a employée pour convertir l'acide picrique en picrammonium. On verse dans une fiole contenant de l'iodure de phosphore un peu d'eau, on ajoute tout au plus 4 à 5 gr. d'éther dinitrosalicylique et on chauffe légèrement. Bientôt il se manifeste une vive réaction; on cesse de chauffer et on attend la fin de la réaction qu'on reconnaît à ce que l'éther se dissout complétement dans la liqueur. On ajoute encore 4 à 5 gr. d'éther et l'on continue jusqu'à ce que le dinitrosalicylate de méthyle soit dissous dans la liqueur. La liqueur, fortement colorée par l'iode mis en liberté, devient faiblement jaune lorsqu'on la fait bouillir avec un peu d'eau et du phosphore. On filtre la liqueur refroidie, on l'évapore au bain-marie et on obtient ainsi une masse cristalline qui est une combinaison d'acide diamidosalicylique et d'acide iodhydrique.

Pour mettre l'acide diamidosalicylique en liberté on a pris une solution froide de 100 parties d'iodhydrate diamidosalicylique dans l'alcool et on y a ajouté une solution aqueuse de 25 parties de carbonate de soude anhydre. L'acide diamidosalicylique se précipite sous forme de petites aiguilles presque blanches. Si on emploie une plus grande quantité de carbonate, une grande partie de l'acide se dissout

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 1.

avec une couleur brune; de plus, l'acide qui reste précipité ne peut pas être obtenu blanc. On filtre promptement l'acide, on le lave avec de l'eau alcoolisée et on le presse entre des doubles de papier buvard.

L'acide diamidosalicylique cristallise en petites aiguilles incolores, groupées concentriquement. Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, dans laquelle il n'est que peu soluble. La solution dépose des cristaux qui ne sont jamais blancs. L'alcool ne dissout presque pas l'acide, ni à chaud, ni à froid. Les acides qui forment avec l'acide diamidosalicylique des combinaisons solubles, le dissolvent très-bien; ces solutions cependant se décomposent bientôt à l'air, à l'exception de l'iodhydrate, qui est assez stable en présence de l'acide iodhydrique libre. L'acide acétique ne dissout pas l'acide diamidosalicylique et à ce qu'il paraît ne forme pas de combinaison avec lui. La solution aqueuse de l'acide diamidosalicylique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge brun, et dépose quelque temps après des flocons noirs. Si l'on fait agir l'acide azoteux sur l'eau ou sur l'alcool, tenant en suspension l'acide diamidosalicylique, ce dernier se dissout, mais bientôt la liqueur se colore fortement en brun et il se forme un précipité noirâtre. Tous les essais faits pour éviter la formation de ce précipité noirâtre sont restés sans succès, et il a été impossible d'obtenir par cette réaction un produit bien caractérisé. A l'état sec, l'acide diamidosalicylique est beaucoup plus stable qu'à l'état humide et se conserve dans l'air sec pendant quelque temps; il ne contient pas d'eau de cristallisation. Pour l'analyse, l'acide a été séché sur de l'acide sulfurique.

0gr,1881 ont donné 0,3443 CO^2 = 49,92 C et 0,088 HO = 5,19 H
0gr,2399 — 0,441 CO^2 = 50,13 C et 0,1082 HO = 5,01 H
0gr,3969 — 1,0905 $KCl,PtCl^2$, qui ont laissé 0,4765 Pt = 16,80 Az

Ces chiffres conduisent à la formule $C^{14}H^8Az^2O^6$.

	Calculé.		Trouvé.
C^{14}	50,00	49,92	50,13
H^8	4,76	5,19	5,01
Az^2	16,66	16,8	»
O^6	28,58	»	»
	100,00		

Le méthyle de l'éther dinitrosalicylique s'est dégagé probablement à l'état d'iodure de méthyle, et la formation de l'acide diamidosalicylique a eu lieu d'après l'équation suivante :

$$C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5 + 13\ HI = 8\ HO + 12\ I$$
$$+ C^2H^3I + HO,C^{14}H^7Az^2O^5.$$

Combinaisons de l'acide diamidosalicylique.—L'acide diamidosalicylic est un dérivé de l'acide salicylique, dans lequel deux atomes d'hyd gène du radical sont remplacés par le résidu AzH^2 de l'ammoniaq c'est seulement d'après sa dérivation qu'on le nomme acide diamidc licylique. En effet, il ne forme pas de combinaisons où il joue le r d'acide, mais il se combine directement aux acides et forme des s cristallisables dans lesquels il fonctionne comme une base biacide.

Iodhydrate diamidosalicylique $HO(C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\(H^2Az)^2\end{matrix}\right\}O^2)(C^2O^2)\,O,2HI + 3$ a — On obtient cette combinaison d'après la méthode indiquée plus ha en traitant le dinitrosalicylate de méthyle par l'iodure de phospho et l'eau, ou bien en dissolvant l'acide diamidosalicylique dans l'aci iodhydrique. Les solutions concentrées déposent des tables rhombiqu légèrement jaunâtres qui se dissolvent facilement dans l'eau et da l'alcool. La solution est plus stable en présence de l'acide iodhydriq libre, la solution neutre se décompose. En la traitant par le carb nate ou l'acétate de soude et par le sulfhydrate d'ammoniaque, obtient l'acide diamidosalicylique.

0gr,4263 ont donné 0,2936 CO^2 = 18,78 C et 0,1250 HO = 3,25 H
0gr,3636 — 0,256 CO^2 = 19,2 C et 0,0998 HO = 3,04 H
0gr,5354 — 0,5619 AgI = 56,74 I.

	Calculé.		Trouvé.
C^{14}	18,64	19,2	18,78
H^{13}	2,88	3,04	3,25
Az^2	6,20	»	»
O^9	15,98	»	»
I^2	56,30	56,74	»
	100,00		

Ces chiffres montrent que l'iodhydrate cristallise avec 3 équivale d'eau. On n'a pas pu faire directement la détermination de l'eau cristallisation, parce que l'iodhydrate perd constamment de son pc dans l'air sec. Pour l'analyse, la substance était simplement séc entre des doubles de papier buvard.

Chlorhydrate diamidosalicylique $HO(C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\(H^2Az)^2\end{matrix}\right\}O^2)(C^2O^2)\,O,2HCl$

La solution de l'acide diamidosalicylique dans l'acide chlorhydri cristallise, après évaporation au bain-marie, en prismes à base car un peu colorés. Le chlorhydrate est très-soluble dans l'eau, moins luble dans l'alcool; la solubilité, dans ce dernier véhicule, augme lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique. Les sc tions brunissent à l'air. Le chlorhydrate sec, chauffé dans un tu

age de l'acide chlorhydrique et dépose un charbon spongieux. Avec chlorure de platine il ne donne pas de combinaisons; la solution ose des flocons noirs. Pour l'analyse, la substance a été desséchée s le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

gr,3149 ont donné 0,4 CO^2 = 34,66 C et 0,1255 HO = 4,42 H
gr,4155 — 0,4942 AgCl = 29,42 Cl.

	Calculé.	Trouvé.
C^{14}	34,85	34,66
H^{10}	4,15	4,42
Az^2	11,62	»
O^6	19,92	»
Cl^2	29,46	29,42
	100,00	

Azotate diamidosalicylique. — Si l'on dissout l'acide diamidosalicyue dans la quantité d'acide azotique faible strictement nécessaire ur faire la dissolution, et si l'on évapore la dissolution sur de l'ale sulfurique, l'azotate cristallise en longs prismes noirs. La comnaison est très-peu stable. En se dissolvant dans l'eau, elle laisse ujours un résidu noir. Chauffée dans un tube, elle donne des vaurs acides.

Sulfate diamidosalicylique HO $(C^{12}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ (H^2Az)^2 \end{matrix}\right\} O^2)(C^2O^2)$ 0,2HO,S^2O^6 + aq. — Cette combinaison se dépose en prismes à base carrée, grous concentriquement, lorsqu'on verse de l'acide sulfurique faible ns une dissolution alcoolique d'iodhydrate diamidosalicylique. Elle peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool. L'eau chaude dissout mieux, mais il s'opère probablement une décomposition, de le sorte que le sulfate ne cristallise plus par l'évaporation de la lieur. Pour l'analyse, la substance a été desséchée dans le vide aussus de l'acide sulfurique.

0gr,2143 ont donné 0,2312 CO^2 = 29,42 C et 0,0898 HO = 4,65 H
0gr,7066 — 0,5757 BaO,SO^3 = 11,18 S.

	Calculé.	Trouvé.
C^{14}	29,57	29,42
H^{12}	4,23	4,65
Az^2	9,85	»
O^{16}	45,09	»
S^2	11,26	11,18
	100,00	

Le sulfate cristallise avec 2 équivalents d'eau, qu'il perd à 100°.

0gr,9435 ont perdu à 100° 0,06 HO = 6,35 HO. D'après la formule, on calcule 6,33 HO.

Ce travail a été fait à Marburg, dans le laboratoire de M. Kolbe.

Action du brome sur l'alcool isopropylique et sur l'iodure d'isopropyle, par M. C. FRIEDEL.

Le numéro de janvier des *Annalen der Chemie und Pharmacie* renferme une note préalable de M. Linnemann, dans laquelle ce chimiste annonce qu'il a fait réagir le brome sur l'alcool propylique dérivé de l'acétone, et qu'il a obtenu, dans cette réaction, du bromure de propyle, du bromoforme et des produits bromés dérivés de l'acétone, qu'il ne décrit pas autrement. La note de M. Linnemann ne contient aucune indication relative à la manière dont il a purifié l'alcool qu'il a employé, ce qui est pourtant un point capital dans une pareille étude, la présence d'une certaine quantité d'acétone, ou même d'eau (cette dernière pouvant contribuer à régénérer de l'acétone par l'oxydation de l'alcool isopropylique), étant de nature à changerlaréaction. J'ai cru nécessaire de répéter cette expérience avec un alcool isopropylique de la pureté duquel je fusse sûr, d'autant que je n'ai nullement renoncé, ainsi que paraît le croire M. Linnemann, à étudier ce produit que j'ai fait connaître et qui me semble constituer le type d'une série particulière d'alcools. Si je n'ai pas publié les essais que j'ai déjà tentés et parmi lesquels je citerai l'action du brome et celle de l'acide azotique, c'est que je me suis attaché à préparer une grande quantité d'alcool isopropylique dans un état de pureté parfaite, en transformant l'alcool brut en iodure pur, puis en acétate, en saponifiant celui-ci par la potasse, et en distillant l'alcool obtenu à plusieurs reprises sur le sodium.

Le brome agit assez lentement sur l'alcool isopropylique refroidi; on voit se dégager quelques fumées d'acide bromhydrique. Lorsque le liquide reste assez fortement coloré par le brome, on le chauffe doucement. Il s'est, à ce moment, séparé en deux couches, dont l'une est formée d'eau chargée d'acide bromhydrique, et renfermant en outre une petite quantité d'alcool isopropylique non attaqué, qu'on a pu séparer à l'aide du carbonate de potasse et par distillation.

La couche inférieure, formée de bromures, desséchée avec du chlorure de calcium, s'est séparée à la distillation en un produit bouillant de 60 à 63° et en un corps qui noircit lorsqu'on élève la température, mais qui peut être distillé dans le vide, et qui a passé de 130 à 150° sous une pression de 2 centimètres de mercure.

ıalyse a montré que le premier liquide est du *bromure d'iso-le :*

Matière employée		0,255
Acide carbonique		0,2795
Eau		0,136

	Trouvé	C^3H^7Br
C	29,89	29,26
H	5,92	5,69

second a la composition d'un mélange d'acétone tribromée et tone tétrabromée :

I.	Matière employée	0,553
	Acide carbonique	0,2085
	Eau	0,043
II.	Matière employée (1)	0,5535
	Acide carbonique	0,224
	Eau	0,044
III.	Matière employée	0,639
	Bromure d'argent	1,268
IV.	Matière employée	0,4235
	Bromure d'argent	0,8325

	I.	II.	III.	IV.	C^3H^3BrO	C^3H^2BrO
C	10,28	11,03	84,14	83,64	12,20	9,62
H	0,86	0,88	»	»	1,01	0,53
Br	»	»	»	»	81,35	85,37

n'a pas trouvé de bromoforme; ce corps qui, comme on sait, d naissance lorsque le brome réagit sur l'acétone en présence de tasse, a pu se former dans l'expérience de M. Linnemann par une n oxydante, si l'alcool qu'il a employé renfermait de l'eau et de :one. Dans l'expérience que j'ai faite, il est resté de l'alcool isopro-ue non attaqué; il n'y a donc pas eu d'action oxydante.

ısi le brome réagit sur l'alcool isopropylique en lui enlevant d'a- simplement 2H pour le transformer en acétone. L'acétone s'em- d'une autre portion de brome pour former des produits de sub- :ion, et l'acide bromhydrique mis en liberté convertit une partie ılcool isopropylique en bromure d'isopropyle

$$6C^3H^8O + 8Br = C^3H^3Br^3O + 5C^3H^7Br + 5H^2O.$$

réaction est analogue à celle qui se passe lorsqu'on fait agir le 'e ou le brome sur l'alcool vinique. On sait que, dans ce cas, il se ıit du chloral ou du bromal. Or, l'acétone pouvant être considérée

(1) Les analyses II et IV ont été faites après une nouvelle distillation du produit.

comme l'aldéhyde de l'alcool isopropylique, l'acétone tribromée correspond exactement au bromal.

L'alcool isopropylique est rapproché par là des alcools proprement dits et éloigné en même temps des hydrates d'hydrocarbures ou pseudo-alcools, qui, comme l'a fait voir M. Wurtz (1), sont transformés par le brome principalement en bromures $G^nH^{2n}Br^2$ avec élimination d'eau.

L'action du brome sur l'iodure d'isopropyle conduit à des conclusions analogues. Elle s'exerce avec une grande énergie, et chaque goutte de brome qui tombe dans l'iodure produit un bruit pareil à celui d'un fer chaud. Il se dégage des vapeurs bromhydriques, et il y a au sein du liquide une cristallisation abondante d'iode. Lorsque la réaction est terminée, on lave le produit avec de la potasse étendue, on le dessèche et on distille. Il se sépare nettement, après deux distillations, en bromure d'isopropyle formant la très-grande masse du produit, et en un corps bouillant entre 130 et 150°, dont la composition répond à peu près à la formule $G^3H^6Br^2$, et dont on n'a pas encore obtenu une quantité assez considérable pour s'assurer si c'est du bromure de propylène ou du bromure de propyle bromé.

L'iodure d'éthyle est attaqué par le brome aussi vivement que l'iodure d'isopropyle, mais il ne se dégage pas sensiblement d'acide bromhydrique. Tout l'iodure est transformé en bromure, et lorsqu'on distille le produit, qui commence à bouillir à 41°, à 50° tout a passé.

On sait, d'un autre côté, que M. de Luynes (2), en traitant par le brome l'iodhydrate de butylène, n'a obtenu que du bromure de butylène $G^4H^8Br^2$.

D'après ces faits, l'alcool isopropylique, et probablement les autres alcools dérivés des acétones, viennent se placer entre les alcools proprement dits et les hydrates d'hydrocarbures. Ils se rapprochent des premiers par leur manière de se comporter vis-à-vis du brome, et des seconds par la propriété qu'ils ont de fournir par oxydation des aldéhydes non susceptibles d'être transformées en acides (acétones).

Ces conclusions sont assez importantes pour mériter d'être appuyées sur un plus grand nombre de faits; j'espère trouver ceux-ci dans l'étude plus complète de l'alcool isopropylique, et dans celle de quelques autres alcools dérivés d'acétones d'un ordre plus élevé, études que je me réserve.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 140.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 412.

Sur les combinaisons de la glycérine avec les aldéhydes,

par MM. Th. HARNITZKY et N. MENSCHUTKINE.

Les alcools monoatomiques forment avec les aldéhydes des combinaisons connues sous le nom d'acétals. Ces corps prennent naissance avec élimination d'eau ; la réaction a lieu entre deux molécules d'alcool monoatonique et une molécule d'aldéhyde. Les alcools diatomiques, les glycols, ont aussi la faculté de former avec les aldéhydes des combinaisons analogues à l'acétal ; on n'en connaît qu'une, décrite par M. Wurtz sous le nom d'*oxyde d'éthylène-éthylidène*. Nous venons de compléter ce groupe de composés en trouvant les combinaisons d'un alcool triatomique, la glycérine, avec les aldéhydes, combinaisons auxquelles nous proposons de donner le nom générique de *glycérals*. Les glycérals se forment en vertu de l'équation suivante :

$$C^3H^8O^3 + \text{aldéhyde} - H^2O = \text{glycéral}.$$

Acétoglycéral $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^3$. On chauffe la glycérine (1) et l'aldéhyde acétique dans des tubes fermés pendant 30 heures entre 170° et 180°. La réaction terminée, on fractionne le contenu des tubes et on sépare l'acétoglycéral, qui bout entre 184° à 188°. L'analyse a donné les résultats suivants :

$$0^{gr},2535 \text{ ont donné } 0,4685\ CO^2 = 50,40\ C$$
$$\text{et } 0,199\ H^2O = 8,72\ H$$

Ces nombres conduisent à la formule $C^5H^{10}O^3$.

		Théorie.	Expérience.
C^5	60	50,84	50,40
H^{10}	10	8,47	8,72
O^3	48	40,69	»
	118	100,00	

La détermination de la densité de vapeur confirme la formule adoptée.

Ballon avec air	$50,483^{gr}$
Ballon avec vapeur	50.973
Baromètre	$752^{mm},6$

(1) La glycérine employée a été préalablement chauffée pendant quelques heures à 160°, ensuite desséchée sur de l'acide sulfurique sous la cloche de la machine pneumatique.

Température du bain	246°
Température de la balance	9°
Capacité du ballon	317^{cc}
Air restant	1^{cc},5
Densité de la vapeur trouvée	4,162
Densité théorique	4,088

L'acétoglycéral est un liquide bouillant entre 184° et 188° et plus dense que l'eau. Sa densité à 0° = 1,081. Il est légèrement soluble dans l'eau, qui le décompose assez facilement. Récemment distillé, il n'a pas d'odeur, mais l'humidité de l'air développe bientôt l'odeur de l'aldéhyde acétique. Le composé pur se décompose partiellement à l'air, et la distillation accuse la présence de l'aldéhyde.

Valéroglycéral $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \\ C^5H^{10} \end{matrix}\right\} O^3$. Lorsqu'on chauffe la glycérine avec l'aldéhyde valérique, on remarque que la couche supérieure augmente. Après vingt-quatre heures à 170° ou 180° l'augmentation s'arrête et la réaction est terminée. En distillant le contenu des tubes, on obtient un corps bouillant d'une manière constante entre 224° et 228°, c'est le valéroglycéral. L'analyse a donné des chiffres concordant avec la formule $C^8H^{16}O^3$.

0^{gr},2082 ont donné 0,456 CO^2 = 59,73 C
et 0,196 H^2O = 10,45 H
0^{gr},263 ont donné 0,5715 CO^2 = 59,26 C
et 0,2455 H^2O = 10,37 H

		Théorie.	Expérience.	
C^8	96	60,00	59,73	59,26
H^{16}	16	10,00	10,37	10,45
O^3	48	30,00	»	»
	160	100,00		

La formule se trouve confirmée par la densité de vapeur.

Ballon avec l'air	51^{gr},075
Ballon avec la vapeur	51^{gr},716
Baromètre	764^{mm},3
Température du bain	290°
Température de la balance	11°
Capacité du ballon	290^{cc}
Air restant	1^{cc},3
Densité de vapeur trouvée	5,526
Densité théorique	5,544

Le valéroglycéral est un liquide bouillant entre 224° et 228°, insoluble dans l'eau et plus lourd que cette dernière. La densité à

= 1,027. Il a une odeur très-faible; l'humidité de l'air, en le déposant, fait apparaître l'odeur de l'aldéhyde valérique.

nzoglycéral $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ H\\ C^7H^6\end{matrix}\right\} O^3$. On a chauffé l'aldéhyde benzoïque avec la érine à 200°, jusqu'au moment où la couche supérieure a cessé ıgmenter. Le liquide du tube n'est que partiellement distillable ; la pression ordinaire. Sous 20^{mm} de pression, nous avons recueilli liquide bouillant assez régulièrement de 190° à 200°. L'analyse nous onné des nombres assez voisins de la théorie. Nous n'avons pas réussi btenir le corps pur; il y a eu toujours un peu de glycérine entnée. Voici l'analyse :

$0^{gr},4075$ ont donné 9,0755 CO^2 = 65,28 C
et 0,249 H^2O = 6,70 H

		Théorie.	Expérience.
C^{10}	120	66,66	65,28
H^{12}	12	6,66	6,70
O^3	48	26,68	»
	180	100,00	

.e benzoglycéral est un liquide distillant entre 190° et 200° sous 20^{mm} pression. Il est plus dense que l'eau. Il n'a pas d'odeur. L'eau le ompose très-facilement, c'est pourquoi il sent toujours l'essence nandes amères.

orsqu'on prend des quantités équivalentes de glycérine et d'aldéle, on ne parvient pas à combiner toute l'aldéhyde. Comme dans hérification des alcools, il se passe en même temps deux réactions erses. Dans l'une, la glycérine et l'aldéhyde éliminent de l'eau et nent du glycéral. Dans l'autre, l'eau formée détruit le glycéral.

:es recherches montrent que les aldéhydes, qui, d'un côté, forment combinaisons avec les acides, peuvent, de l'autre, entrer aussi en ubinaison avec les alcools mono- et polyatomiques. Parmi ces coméś, ceux des alcools monoatomiques sont les plus stables; les glyals s'altèrent même à l'air.

Vous nous proposons de continuer l'étude des glycérals, ainsi que le des acétals.

:e travail a été fait dans le laboratoire de M. Wurtz.

Recherches sur les naphtalines nitrées et les bases dérivées,
par MM. E. LAUTEMANN et A. A. d'AGUIAR

PREMIÈRE PARTIE.

On sait par les travaux de Laurent (1), que l'action de l'acide azotique sur la naphtaline donne naissance à des produits nitrés, dans lesquels un, deux ou trois atomes de l'hydrogène de la naphtaline, sont successivement remplacés par un, deux ou trois groupes du composé AzO^2 (nitryle).

Ces produits, qui étaient nommés nitronaphtalase, nitronaphtalèse, nitronaphtalise par le chimiste distingué qui les a découverts, sont aujourd'hui connus sous les noms de mono-, di- et trinitronaphtaline et représentés par les formules suivantes :

$C^{10}H^8$ naphtaline.
$C^{10}H^7(AzO^2)$ mononitronaphtaline.
$C^{10}H^6(AzO^2)^2$ dinitronaphtaline.
$C^{10}H^5(AzO^2)^3$ trinitronaphtaline.

Laurent a décrit, en outre, une modification isomérique de la trinitronaphtaline, qu'il a nommée d'abord nitronaphtale (2), et M. Marignac en a décrit une seconde.

Ces modifications se distinguent entre elles par leurs caractères cristallographiques et par leurs points de fusion. En vue d'étudier les bases polyatomiques dérivées de la napthtaline en partant de ses composés nitrés, nous avons dû reprendre l'étude de l'action de l'acide azotique sur cet hydrocarbure, et nous avons obtenu quelques résultats nouveaux qui peuvent servir de complément aux recherches de ces savants.

L'acide azotique concentré transforme difficilement la naphtaline en trinitronaphtaline; son action, prolongée bien au delà du temps marqué par Laurent, ne nous a donné que de la dinitronaphtaline. Pour obtenir la trinitronaphtaline, nous avons dû suivre le procédé suivant, qui nous a toujours donné un résultat satisfaisant.

On introduit dans une cornue tubulée 200 grammes de napthaline, et on y ajoute un demi-litre d'acide azotique fumant, en ayant soin de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 376 et 381 (1835). — *Comptes rendus de l'Académie*, t. X, p. 464. — Berzelius, *Rapport sur les progrès de la chimie*, 1843, p. 291 ; 1844, p. 304.

(2) *Traité de chimie* de Gerhardt, t. III, p. 449.

erser par petites portions, afin d'éviter une réaction trop énergi- pouvant donner lieu à une explosion. Lorsque tout l'acide est in- luit dans la cornue, on met celle-ci en communication avec un areil réfrigérant de Liebig; on la chauffe pendant douze ou qua- :e jours sur un bain de sable; au bout de ce temps, la naphtaline, formait au commencement de l'opération une couche huileuse au d de la cornue, disparaît peu à peu, et il se dépose par le refroi- ıement une substance jaune et cristalline, qui est un mélange de et de trinitronaphtaline.

)n traite alors le contenu de la cornue par l'eau, qui précipite une tière blanche et floconneuse, puis on sépare cette matière par le re, on la lave à plusieurs reprises par l'eau, on la sèche, on la traite sieurs fois par l'éther froid dans un ballon, en agitant continuelle- nt, afin de faciliter la dissolution d'une matière résineuse qui se ne toujours dans l'opération. Ainsi épuisée, la matière insoluble encore souillée de quelques matières étrangères, telles que la dini- ıaphtaline et des traces de substance résineuse, dont on la purifie ıplétement en la traitant deux ou trois fois par l'alcool bouillant.

n poursuivant le traitement par l'alcool bouillant, on obtient, par efroidissement de ce liquide, de la trinitronaphtaline en très-petits taux prismatiques, appartenant au système monoclinique.

)0 grammes de naphtaline traités ainsi par l'acide azotique fumant donné 14 grammes de trinitronaphtaline, et les résidus, soumis même traitement, ont fourni encore 46 autres grammes de ce luit.

es analyses de ces cristaux, séchés à 100°C, ont donné les résultats ants :

0gr,247 de la substance ont donné 0gr,407 d'acide carbonique et 52 d'eau.

. 0gr,378 de la substance ont donné 0gr,634 d'acide carbonique et)68 d'eau.

n centièmes :

		Expérience.	
	Théorie.	I.	II.
G	45,70	44,93	45,74
H	1,90	2,33	1,99
Az	15,96	»	»
O	36,44	»	»
	100,00		

ropriétés de la trinitronapthtaline. — Insoluble dans l'eau, très-

peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froids, cette substance se dissout difficilement dans ce dernier liquide bouillant.

100° C cubes de ce liquide marquant 35,5° à l'aréomètre de Cartier, et à la température de 23° C en dissolvent $0^{gr},046$.

L'acide azotique fumant la dissout complétement, et l'addition de l'eau à la solution acide précipite une matière floconneuse.

Les cristaux de trinitronaphtaline, chauffés dans un tube fermé par un bout, décrépitent, fondent, se subliment partiellement, et la matière fondue présente une structure cristalline. Chauffée plus fortement, la trinitronaphtaline donne lieu à une explosion en déposant un résidu charbonneux.

Action des alcalis (1). — Traitée par une solution concentrée de potasse, la trinitronaphtaline donne lieu à une coloration rouge qui se transforme peu à peu en une teinte noire.

La solution alcoolique d'ammoniaque donne lieu au même phénomène de coloration et à un précipité cristallin.

La trinitronaphtaline fond à 214° C.

Caractères cristallographiques. — En vue de déterminer complétement l'identité de la substance dont nous venons de parler, avec l'une des trois modifications décrites par Laurent et M. Marignac, M. le professeur, docteur Costa, a bien voulu déterminer les caractères cristallographiques de cette substance, et nous nous empressons de donner ici les résultats de cet examen.

Les cristaux de trinitronaphtaline se présentent sous quatre formes composées différentes, appartenant au système monoclinique et à une même série de cristallisation.

Formes composées :

Fig. 1. — $\infty P \infty, P \infty' + P \infty : - P \infty$.
2. — $\infty P \infty, P \infty' + Pn : - P \infty$.
3. — $\infty P \infty, P \infty' + P \infty$ ou $\infty P \infty, P \infty + Pn$.
4. — $+ Pn, P \infty$............................
5. — Lames rectangulaires $\infty P \infty$.

La forme la plus commune est celle que Laurent a décrite *fig.* 1.

(*ab*)	$P \infty : P \infty$	= 50°.
(*cd*)	$+ P \infty : - P \infty$	= 120°.
(*ce*)	$\infty P \infty : - P \infty$	= 110°.
(*fg*)	$+ P \infty : P \infty$	= 98°15'.

(1) Nous espérons revenir sur cette action.

(*eb*) — P ∞ : . P ∞ = 104°30′.
(*eh*) ∞ P ∞ : P ∞ = 180° — 25° = 155°.

ans quelques cristaux plus grands et moins parfaits on trouve les s + P ∞ et — P ∞ remplacées par des biseaux formés par des tronıres sur les arêtes (*fc*) et (*ce*) *fig.* 2. Si elles se prolongaient et exisnt seules, elles produiraient des moitiés de pyramides représentées les symboles + Pn, — Pn.

es surfaces — P ∞ ou — Pn sont extrêmement petites dans quels cristaux (*fig.* 3), et manquent tout à fait dans un *seul* exemplaire ervé *fig.* 4.

es faces ∞ P ∞ manquent dans quelques cristaux très-longs, *fig.* 5.

'armi les formes ci-dessus indiquées on trouve quelques lames à e rectangulaire, *fig.* 6.

'ous ces cristaux présentent encore les caractères suivants : clivage P ∞ parfait; indices d'autres clivages moins parfaits; éclat luisant cireux à la face ∞ P ∞, les autres présentant à peine un faible at, ou presque mates. Couleur blanche un peu jaune verdâtre dans faces de presque toutes les formes, excepté celle de ∞ P ∞ qui est ›-légèrement jaunâtre par transparence.

›oussière blanche légèrement jaunâtre. Les faces ∞ P ∞ transpaıtes, les autres translucides ou même opaques. Surface glabre en P ∞, striée parallèlement aux arêtes de combinaison avec ∞ P ∞ ıs les formes + Pn, — Pn et P ∞; âpre dans les surfaces + P ∞ P ∞.

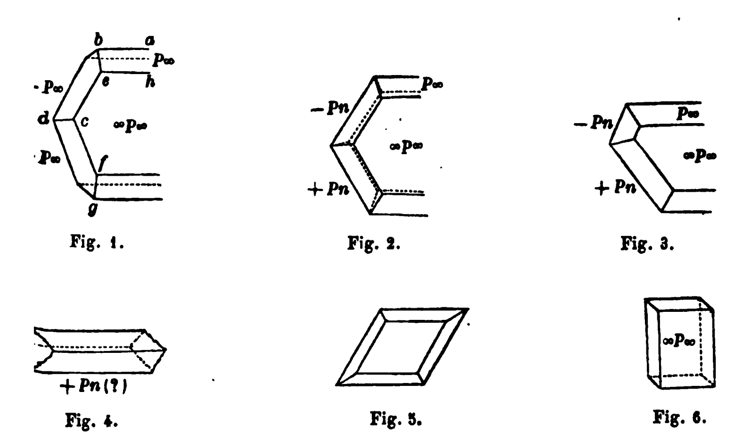


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.
Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Comme produit accidentel de la préparation de la trinitronaphtaline,

on obtient toujours de la dinitronaphtaline. Nous avons aussi étudié les propriétés de cette substance pour établir son identité avec la dinitronaphtaline de Laurent.

Les analyses de cette substance cristallisée et séchée à 100° centigr. ont donné les résultats suivants :

I. 0gr,374 de la substance ont donné 0gr,750 d'acide carbonique, et 0gr,103 d'eau.

II. 0gr,229 de la substance ont produit 0gr,461 d'acide carbonique, et 0gr,06 d'eau.

En centièmes :

	Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C	55,04	54,69	54,90
H	2,75	3,06	2,91
Az	12,84	»	»
O	29,37	»	»
	100,00		

Propriétés de la dinitronaphtaline. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, mais plus que la trinitronaphtaline, la dinitronaphtaline se dissout dans l'acide azotique concentré, dans l'acide acétique bouillant et dans l'essence de térébenthine, d'où elle le dépose cristallisée en longues aiguilles jaunâtres.

Par l'action de la chaleur la dinitronaphtaline peut être facilement sublimée. Chauffée plus fortement, elle détone et laisse un résidu de charbon.

L'ammoniaque en solution alcoolique donne naissance à un précipité blanc et cristallin, et la liqueur prend une légère coloration rose.

La dinitronaphtaline fond à 210° centigr. (1).

La dinitronaphtaline qui se dépose d'une solution azotique se montre quelquefois en tables rhomboïdales dentelées en scie.

L'ensemble des propriétés physiques, chimiques et cristallographiques de la trinitronaphtaline, que nous avons trouvées, met hors de doute l'identité de ce composé avec la nitronaphtale de Laurent. Ayant grand intérêt à obtenir les deux autres modifications, non-seulement afin de mieux préciser les conditions de leur formation, mais surtout afin d'étudier les caractères distinctifs des bases polyatomiques correspondantes, nous avons répété plusieurs fois et avec soin les expériences indiquées par Laurent et par M. Marignac, et, à notre grand regret,

(1) Le point de fusion de la dinitronaphtaline trouvé par Laurent est 185° centig. (Gerhardt, t. III, p. 447).

s n'avons pu obtenir d'autre modification de trinitronaphtaline puisse être considérée comme un corps défini.

ıurent donne, comme caractères distinctifs de la modification qu'il ɔpelée nitronaphtalise, son point de fusion à 210° centigr. et sa ıe cristalline (1) en tables rhomboïdales ordinairement très-irrégu-ɜs et dentelées en scie; nous avons pu, en effet, séparer des cristaux se déposent dans une dissolution azotique ayant ces propriétés, s nous avons déjà vu qu'ils étaient constitués par de la dinitro-htaline, et que cette substance a pour point de fusion 210° centigr. a modification de M. Marignac, (substance en poudre jaunâtre et :alline, fusible à quelques degrés au-dessus de 100° centigr.,) nous ıît n'être qu'un mélange de trinitronaphtaline avec une petite por- de matière résineuse; en effet, des traces de cette dernière sub-ce suffisent pour faire déposer la trinitronaphtaline (nitronaphtale Laurent) en poudre jaunâtre, et abaisser son point de fusion jus-ı près de 100° centigr.

n résumé, nous n'avons pu trouver que la trinitronaphtaline que rent appelait nitronaphtale ; et la dinitronaphtaline isolée et ana-e par nous a non-seulement le même point de fusion que la ni-aphtaline de ce savant, mais elle présente encore quelquefois la ne forme cristalline que cette dernière substance, lorsqu'elle se ɔse dans une solution azotique.

Action de l'acide azotique fumant sur la trinitronaphtaline.

acide azotique fumant, mis en contact avec la trinitronaphtaline ; des conditions convenables, l'attaque plus profondément; en :, si l'on chauffe une dissolution de trinitronaphtaliné dans cet e à 100° centigr. en vase clos pendant 4 jours, on obtient par le ɔidissement une matière cristalline jaunâtre. Le produit de l'opé-ɔn, lavé à l'eau à plusieurs reprises, et dissous dans l'alcool bouil-, se dépose par le refroidissement en aiguilles très-longues, minces lexibles, excessivement légères, ayant l'apparence de l'amianthe. ɜs analyses de cette substance, purifiée par 2 ou 3 cristallisations ; l'alcool bouillant et séchée à 100° centigr., ont donné les résultats ants :

0gr,172 de la substance ont donné 0gr,242 d'acide carbonique et)3 d'eau.

) Gerhardt, *Traité de chimie*, t. III, p. 449.

II. $0^{gr},246$ de la substance ont donné $0^{gr},352$ d'acide carbonique et $0^{gr},04$ d'eau.

III. $0^{gr},245$ de la matière ont produit $0^{gr},351$ d'acide carbonique et $0^{gr},040$ d'eau.

IV. $0^{gr},233$ de la substance ont produit $0^{gr},333$ d'acide carbonique et $0^{gr},030$ d'eau.

Dosage d'azote :

$0^{gr},250$ de la substance ont produit 41^{cc} d'azote.

$P = 760,2^{mm}$ $T = 24°$ centigr.

En centièmes :

	Théorie.	Expérience. I.	II.	III.	IV.
C	38,96	38,37	39,02	39,07	38,97
H	1,29	1,93	1,80	1,81	1,43
Az	18,18	»	»	»	18,38
O	41,57	»	»	»	41,22
	100,00				100,00

Ces nombres conduisent à la formule $C^{10}H^{4}(AzO^{2})^{4}$ de la tétranitronaphtaline.

Propriétés. En contact avec une solution alcoolique d'ammoniaque, ce corps donne naissance à une coloration rouge plus intense que celle qui est produite par la trinitronaphtaline dans les mêmes conditions.

Chauffée modérément dans un tube fermé par un bout, il donne lieu à un petit sublimé blanc qui brunit instantanément, et laisse un résidu résineux. Lorsqu'on le chauffe plus fortement, il détone avec violence en dégageant des vapeurs rouges et en laissant un peu de charbon.

L'action de l'acide azotique fumant sur la trinitronaphtaline donne aussi naissance à une matière résineuse jaune, sans doute semblable à celle que l'on obtient dans la préparation des naphtalines nitrées par la méthode ordinaire, et à des produits solubles dans l'eau. Il est prudent, dans cette expérience, de ne jamais dépasser la température marquée ; ayant une fois chauffé un tube au bain d'huile à quelques degrés au-dessus de 120° centigr., il se brisa en mille pièces.

La préparation de cette substance par la seule méthode qui, jusqu'ici, nous ait réussi, est une opération un peu longue et qui donne en moyenne presque la moitié de la matière employée.

Elle fond à 200° centigr.

DEUXIÈME PARTIE.

Action de l'iodure de phosphore sur la trinitronaphtaline.

.'iodure de phosphore réagit vivement sur la trinitronaphtaline en ınant naissance à un iodure organique, analogue à l'iodure de pimmonium.

.a réaction réussit mieux lorsqu'on agit sur de petites quantités de tière, et ainsi qu'il suit :

)n prépare l'iodure de phosphore dans un petit ballon avec 20 gr. ›de et 4 gr. de phosphore; lorsque ce produit est bien refroidi, on ıjoute 1 gr. de trinitronaphtaline et quelques grammes d'eau. Au ıt de quelques instants une vive réaction a lieu avec dégagement chaleur et d'acide iodhydrique, et la trinitronaphtaline se transme en un iodure organique, qui cristallise par le refroidissement.)n isole ce composé de diverses substances avec lesquelles il se ıve mêlé en y ajoutant une petite quantité d'eau et en chauffant le ıide modérément afin de dissoudre les cristaux. La solution filtrée ıude à travers l'amianthe dépose par le refroidissement des aiılles cristallines très-brillantes.

Ces aiguilles, égouttées sur un entonnoir de verre, et desséchées .bord sur de la porcelaine dégourdie, ensuite dans une étuve à la ıpérature de 50 à 60° centigr., sont blanches, transparentes et partement pures.

L'analyse de ces cristaux a donné les résultats suivants :

0gr,2025 de la matière ont produit 0gr,162 d'acide carbonique et r,051 d'eau.

1gr,009 de la substance ont produit 65cc d'azote

$$P = 758^{mm}5 \qquad T = 22{,}5° \text{ centigr.}$$

0gr,384 de la matière ont produit 0gr,485 d'iodure d'argent.

En centièmes :

	Théorie.	Expérience.
Ɡ	21,54	21,81
H	2,55	2,79
Az	7,50	7,26
I	68,41	68,25
	100,00	100,11

Ces nombres conduisent à la formule :

$$Ɡ^{10}H^{14}Az^3,I^3 = \left.\begin{matrix}(Ɡ^{10}H^5)''' \\ H^3 \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3,H^3I^3.$$

C'est l'iodure d'une triamine que nous appellerons *naphtaltriammonium*. Il appartient au type ammoniaque

$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

3 fois condensé, dans lequel H^3 est remplacé par le radical triatomique

$$(\text{Ɵ}^{10}H^5)'''.$$

La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :

$$\text{Ɵ}^{10}H^5(Az\text{Ɵ}^2)^3 + 21HI = \left.\begin{matrix}(\text{Ɵ}^{10}H^5)'''\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3,H^3I^3 + 6H^2\text{Ɵ} + 18I.$$

L'iodure de naphtaltriammonium s'oxyde aisément dans des liquides neutres ou en présence d'une petite quantité d'acide iodhydrique; au contraire, un grand excès de cet acide non-seulement en empêche l'oxydation, mais rend sa cristallisation plus facile. C'est pour cette raison que nous avons dû employer, dans la préparation que nous venons de décrire, à peu près le double de l'iodure de phosphore exigé par la théorie.

L'iodure de naphtaltriammonium, à l'abri de la lumière, ne subit aucune altération (1) à la température ordinaire, mais si on le soumet à l'action de la chaleur, il commence à se décomposer en dégageant de l'acide iodhydrique et de l'iode. Chauffé pendant une heure et demie entre 70 et 80° centigr., ce composé perd 1 équivalent d'acide iodhydrique et se transforme en un composé non saturé appartenant au même type.

$0^{gr},6535$ de matière chauffée entre 70 et 80° centigr. pendant une heure et demie a pesé $0^{gr},5025$.

Théorie.	Expérience.
$0^{gr},5033$	$0^{gr},5025$

L'iodure cristallisé dans l'alcool et chauffé à la même température a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},738$ de la substance ont produit $0^{gr},755$ d'acide carbonique et $0^{gr},223$ d'eau.

I. $0^{gr},740$ de la substance ont produit $62,5^{cc}$ d'azote

$$P = 761^{mm} \qquad T = 24° \text{ centigr.}$$

(1) A la longue il se décompose même dans l'obscurité.

',819 de la substance ont produit 72^{cc} d'azote

$$P = 761^{mm} \qquad T = 22^{\circ} \text{ centigr.}$$

334 de la substance ont donné $0^{gr},369$ d'iodure d'argent.
',206 de la matière ont donné $0^{gr},227$ d'iodure d'argent.
ntièmes :

	Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
Ɠ	27,94	27,90	»
H	3,03	3,35	»
Az	9,80	9,47	9,96
I	59,23	59,70	59,54
	100,00	100,42	

sultats conduisent à la formule :

$$\left.\begin{matrix} Ɠ^{10}H^{5'''} \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3,H^2I^2.$$

'ici, faute de matière, nous n'avons pu observer si le produit rdre encore un autre atome d'acide en donnant lieu à trois le sels avec 1, 2 et 3 molécules d'acide, fait semblable à celui avec la triamine, appelée par Hoffmann rosaniline, qui peut iner avec 1, 2 ou 3 molécules d'acide chlorhydrique (1).

re de naphtaltriammonium, chauffé à une température plus 100, 110 et 120° centigr., se décompose en se colorant d'abord ensuite en rouge et dégageant en même temps de l'acide iod-e. Si l'on élève encore plus la température, en le chauffant à la alcool dans un tube fermé par un bout, il se décompose com-nt en dégageant de l'acide iodhydrique et de l'iode, et en naissance à un sublimé blanc ainsi qu'à une substance hui-une.

is à l'action de la lumière diffuse, les cristaux de naphtaltri-um brunissent graduellement ; l'insolation les noircit très-ra-it.

rchlorure de fer, l'acide chromique et le chlorure de chaux avec ce composé un précipité rougeâtre qui noircit presque nément.

ire de naphtaltriammonium réduit l'argent du nitrate, et le e l'acétate de ce métal à l'aide d'une chaleur modérée.

lorure de platine est réduit par une solution aqueuse de l'io-

(1) *ales de Chimie et de Physique*, p. 212. Juin 1862.

dure. La solution de potasse caustique en sépare une matière blanche huileuse, soluble dans l'éther, et que l'on peut obtenir de nouveau par l'évaporation de l'éther. Cette matière, qui peut bien être la base isolée, présente une réaction légèrement alcaline, et devient rouge par oxydation en finissant par devenir noire.

L'action de l'ammoniaque donne naissance au même corps huileux, soluble dans un excès du réactif.

Sulfate de naphtaltriammonium. Afin d'obtenir ce sel, nous avons traité 2gr,5 d'iodure par 8 grammes d'acide sulfurique, étendu du double de son volume d'eau à une température qui ne doit pas dépasser 60° centigr.

Lorsque tout l'iodure est dissous dans l'acide, on filtre la solution sur de l'amianthe, et on laisse en repos pendant 24 heures.

Par le refroidissement, il se dépose d'abord des cristaux longs aciculaires et soyeux, et, ensuite, la solution se prend en masse. On laisse alors égoutter ces cristaux sur un entonnoir de verre, on les dessèche sur de la porcelaine dégourdie, et lorsqu'ils sont secs, on les lave au moyen d'un mélange d'alcool et d'éther, afin d'enlever des traces d'acide sulfurique non combiné qui les souillent encore. On exprime ces cristaux entre des doubles de papier joseph, et on les sèche à 100° centigr. dans une étuve.

Les cristaux humides s'oxydent facilement, mais étant purifiés et desséchés, comme nous venons de le dire, ils restent stables.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

I. 0gr,2935 de la substance ont produit 0gr,350 d'acide carbonique et 0,113 d'eau.

0gr,354 de la substance ont produit 37cc d'azote

$$P = 753^{mm}2 \qquad T = 22{,}5° \text{ centigr.}$$

0gr,088 de la matière ont donné 0gr,1135 de sulfate de baryte.

II. 0gr,301 de la substance ont donné 0gr,361 d'acide carbonique et 0gr,119 d'eau.

En centièmes :

	Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
Ꞓ	32,52	32,52	32,70
H	4,06	4,27	4,39
Az	11,38	11,69	»
S̶	17,33	17,61	»
Ꝋ	34,71	33,91	»
	100,00	100,00	

es nombres conduisent à la formule

$$\mathrm{C^{10}H^{15}Az^3S^2O^8} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^{10}H^{14}Az^3} \\ \mathrm{SO^2} \\ \mathrm{SO^2} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O^4}$$

artenant au type composé

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{(AzH^4)^3} \\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\} \mathrm{O^3} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}$$

s lequel 4 atomes d'hydrogène typique sont remplacés par deux upes composés $\mathrm{SO^2}$ (sulfuryle), en laissant 1 atome d'hydrogène e et susceptible d'être remplacé par un radical monoatomique.

ropriétés du sulfate de naphtaltriammonium. En contact avec les ps oxydants aussi bien qu'avec la potasse et l'ammoniaque, le sul- présente les mêmes réactions que l'iodure.

e sulfate réduit aussi, comme l'iodure, l'argent de l'azotate de ce tal en produisant un miroir.

'ar l'action de la chaleur, il se décompose en dégageant de l'acide fureux.

'hlorure. On peut obtenir ce composé par double décomposition en solvant le sulfate dans l'acide chlorhydrique fumant et en trai- t la solution par le chlorure de baryum en quantité équivalente. liquide filtré, évaporé sur de l'acide sulfurique, laisse déposer des staux analogues à ceux de l'iodure.

e chlorure de naphtaltriammonium paraît perdre 1 équivalent cide chlorhydrique dans les mêmes conditions où l'iodure perd ide iodhydrique.

Action de l'iodure de phosphore sur la tétranitronaphtaline.

'acide iodhydrique naissant, ou l'iodure de phosphore en présence 'eau, transforme la tétranitronaphtaline en un iodure d'une tétra- e, ainsi qu'il transforme la trinitronaphtaline en naphtaltriam- nium.

a réaction s'effectue dans les mêmes conditions que cette dernière. st indispensable d'employer un excès d'iodure de phosphore pour pêcher l'oxydation. Lorsque la réaction est terminée, on filtre le ide à travers l'amianthe très-rapidement sans le chauffer. La disso- on acide, abandonnée au repos pendant quelques heures dans scurité, dépose des cristaux lamellaires, lesquels doivent être

égouttés sur un entonnoir de verre, et desséchés pendant 24 h. sur de la porcelaine dégourdie à l'abri de la lumière, et chauffés ensuite dans une étuve entre 50 et 60° centigr. jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus de vapeurs acides.

Les cristaux ainsi purifiés et soumis à l'analyse ont donné les résultats suivants :

$0^{gr},478$ de la matière ont donné $0^{gr},308$ d'acide carbonique et $0^{gr},130$ d'eau.

I. $0^{gr},656$ de la substance ont produit 45^{cc} d'azote

$$P = 761^{mm} \qquad T = 15^{\circ} \text{ centigr.}$$

II. $0^{gr},520$ de la substance ont produit 37^{cc} d'azote

$$P = 761,5^{mm} \qquad T = 15^{\circ} \text{ centigr.}$$

$0^{gr},150$ de la matière ont donné $0^{gr},202$ d'iodure d'argent.

En centièmes :

	Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
Ꞓ	17,14	17,57	»
H	2,28	3.02	»
Az	8,00	8,02	8,34
I	72,58	72,73	»
	100,00		

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$Ꞓ^{10}H^{16}Az^4I^4 = \left.\begin{matrix}(Ꞓ^{10}H^4)^{iv} \\ H^8\end{matrix}\right\} Az^4,H^4I^4$$

d'une tétramine que nous appellerons *naphtaltétrammonium.*

Nous avons quelques raisons pour croire que cet iodure perd de l'acide iodhydrique dans des circonstances analogues à celles que nous avons décrites au sujet de la triamine dérivée de la trinitronaphtaline. Nous espérons revenir sous peu sur cet objet.

Propriétés. L'iodure de naphtaltétrammonium qui se dépose d'une solution acide cristallise en lamelles jaunâtres et brillantes. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il paraît que l'iodure tétratomique, quand il est sec, se décompose moins dans des circonstances égales d'ailleurs que l'iodure triatomique.

Par l'action de la chaleur dans un tube fermé par un bout, il dégage de l'acide iodhydrique et après de l'iode ; à la fin il se décompose entièrement.

'iodure de naphtaltétrammonium se comporte en présence des res réactifs d'une manière semblable à l'iodure triatomique décrit s haut.

.es cristaux de l'iodure tétratomique noircissent en présence de la nière.

Nous espérons revenir sous peu sur ce sujet, et nous décrirons alors s propriétés de quelques sels de naphtaltétrammonium, qui nous paissent importantes sous le rapport théorique.

Sur les acétopyrophosphates, par M. N. MENSCHUTKINE.

L'acide phosphoreux s'oxyde facilement et se transforme en acide osphorique. L'acide acétopyrophosphoreux, dont j'ai eu l'honneur décrire à la Société le mode de préparation et les propriétés (1), aussi aisément transformé en acide acétopyrophosphorique, sous ıfluence des agents d'oxydation.

L'acide acétopyrophosphoreux, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique bain-marie dans une capsule de platine, ne s'oxyde pas en donnt de l'acide phosphorique, mais fournit une masse cristalline blane. Je n'ai pas réussi à extraire de cette masse des combinaisons pro-›s à l'analyse. J'ai eu recours alors à un autre agent d'oxydation, peroxyde d'hydrogène.

Acétopyrophosphate de baryte, $P^2(C^2H^3O)HBa^2O^7 + 2H^2O$. On dissout peroxyde de baryum dans la quantité d'acide chlorhydrique faible, actement nécessaire pour obtenir une liqueur limpide qu'on ajoute 'acétopyrophosphite de potasse dissous dans l'eau. Il ne se forme pas ıt d'abord de précipité, mais dès qu'on agite avec une baguette, voit se former un précipité manifestement cristallin. Si l'on n'agite s la liqueur, les cristaux ne se forment que dans l'espace de queles heures. Sous le microscope, on ne peut pas distinguer la forme istalline. On jette le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau. analyse a donné les chiffres suivants :

$0^{gr},3055$ de substance séchée à 120° donnèrent $0,196 Ba^2SO^4 =$,04Ba et $0,1995 Mg^4P^2O^7 = 18,23P$ (2);

$0^{gr},469$ de substance séchée à 120° donnèrent $0,1215\ CO^2 = 7,06C$ $0,094 H^2O = 2,22H$;

$0^{gr},997$ ont perdu à 120° $0,0905\ H^2O = 9,07 H^2O$.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. II, p. 241.

(2) Les dosages de phosphore ont été faits d'après la méthode de M. Carius.

Ces nombres conduisent à la formule $P^2(C^2H^3O)HBa^2O^7 + 2H^2O$, qui exige :

		Théorie.	Expérience.
P^2	62	17,46	18,23
C^2	24	6,76	7,06
H^4	4	1,12	2,22
Ba^2	137	38,59	38,04
O^8	128	36,07	»
	355	100,00	
$2H^2O$		9,20	9,07

L'acétopyrophosphate de baryte est insoluble dans l'eau, assez difficilement soluble dans les acides faibles. Ce sel m'a servi de point de départ pour la préparation du sel de plomb et du sel d'argent.

L'*acétopyrophosphate de plomb*, $P^2(C^2H^3O)Pb^3O^7$. On dissout le sel précédemment décrit dans l'acide nitrique faible, on précipite la baryte par une quantité équivalente d'acide sulfurique, on neutralise exactement l'acide nitrique par l'ammoniaque et on précipite avec l'acétate de plomb. Il se forme un précipité blanc d'acétopyrophosphate de plomb, qui est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide azotique faible.

0gr,863 ont donné $0,73Pb^2SO^4 = 57,78Pb$.

D'après la formule $P^2(C^2H^3O)Pb^3O^7$ il faut :

		Théorie.	Expérience.
P^2	62	11,75	»
C^2	24	4,54	»
H^3	3	0,56	»
Pb^3	310,5	58,86	57,78
O^8	128	24,29	»
	527,5	100,00	

L'*acétopyrophosphate d'argent*, $P^2(C^2H^3O)Ag^3O^7$, a été obtenu par le même procédé que le sel de plomb, en employant, au lieu de l'acétate de plomb, l'azotate d'argent. Le sel d'argent est un précipité blanc qui devient un peu jaunâtre. Il est soluble sans décomposition dans l'ammoniaque faible, ainsi que dans l'acide azotique étendu. Si, au contraire, on verse sur le sel desséché quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, la dissolution s'opère, mais une partie de l'argent est réduite et reste dans la liqueur sous forme de poudre noire.

0gr,4915 ont donné $0,389AgCl = 59,56Ag$ et $0,2165Mg^2P^2O^7 = 12,30P$.

La formule $P^2(C^2H^3O)Ag^3O^7$ demande :

		Théorie.	Expérience.
P^2	62	11,46	12,30
C^2	24	4,43	»
H^3	3	0,55	»
Ag^3	324	59,88	59,56
O^8	128	23,68	»
	541	100,00	

L'ébullition avec les alcalis et les acides transforme très-difficilement ıcide acétopyrophosphorique en acide phosphorique. Cette transfor- ation est aisément effectuée par la potasse ou le carbonate de soude ndus.

L'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide acétopyrophosphoreux ıt exprimée par l'équation suivante :

$$P^2(C^2H^3O)H^3O^5 + 2\ H^2O^2 = P^2(C^2H^3O)H^3O^7 + 2\ H^2O.$$

Il s'effectue une simple fixation de 2 atomes d'oxygène, ce que mon- ent les formules :

$$\left.\begin{matrix} P^2 \\ (C^2H^3O)H^3 \end{matrix}\right\} O^5 \qquad \left.\begin{matrix} P^2O^2 \\ (C^2H^3O)H^3 \end{matrix}\right\} O^5$$

Ac. acétopyrophosphoreux. Ac. acétopyrophosphorique.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de M. Wurtz.

Faits relatifs aux métamorphoses chimiques de la santonine, par M. Fausto SESTINI.

Dans une communication précédente, j'ai eu l'honneur de faire con- ıître à la Société (1) que la lumière solaire, en agissant pendant un ois sur une solution alcoolique de santonine, transforme cette sub- ance en une autre que j'ai appelée acide photosantonique; je fis ob- rver qu'en même temps il se produisait une certaine quantité de atière résineuse et un peu d'acide formique.

A l'état de pureté, l'acide photosantonique (qu'il vaut mieux appeler *otosantonine* jusqu'à ce que l'on en connaisse exactement la consti- tion chimique) est incolore et transparent, sans odeur et d'une lé- re saveur amère; il cristallise en tablettes carrées qui n'agissent ıint sur la lumière polarisée, comme le fait la santonine.

La photosantonine exposée à la chaleur fond entre 64 et 65° centigr. le se change en un liquide incolore et transparent, qui cristallise de ıuveau par le refroidissement, si la matière est pure; mais si elle

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. II, p. 21.

est souillée par une trace quelconque de substance résineuse, ou si elle se trouve en présence d'une petite quantité d'acide, elle cristallise difficilement.

Ces propriétés, que la photosantonine partage avec l'héllenine et avec d'autres substances organiques, m'ont fait croire pendant un certain temps qu'elle était incristallisable, comme je l'ai déjà dit dans mon premier mémoire cité plus haut; et à cause de cette propriété, en suivant le premier procédé pour l'obtenir, l'évaporation par la chaleur de sa solution alcoolique, 6 fois de suite, je ne pus l'obtenir cristallisée.

Pour l'avoir dans cet état, j'ai dû isoler la photosantonine de sa solution alcoolique en étendant cette solution obtenue par l'action de la lumière solaire avec un volume d'eau 15 fois supérieur au sien.

L'addition de l'eau rend laiteux le liquide sur lequel viennent aussitôt surnager des gouttes huileuses, lesquelles, après un ou deux jours, se trouvent prises en lames cristallines blanches, dont la plus grande quantité se trouve au fond du liquide. En filtrant, le liquide passe toujours plus ou moins laiteux; toute la matière cristallisée reste sur le papier; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool à plusieurs reprises.

Les dernières cristallisations fournissent la photosantonine colorée en jaune, à cause de la matière résineuse; on peut la purifier avec une solution de potasse caustique agissant à froid durant 2 jours sur la photosantonine obtenue par précipitation dans l'eau; il me paraît que la purification réussit bien mieux de cette manière, ayant remarqué que les alcalis favorisent d'une manière notable la cristallisation de la photosantonine.

En saturant ensuite l'alcali qui a servi à la purification, la résine se précipite, colorée en rouge et douée d'une saveur amère.

Lorsque l'action de la lumière n'a pas été continuée autant qu'il est nécessaire, la photosantonine est accompagnée de santonine altérée, laquelle se reconnaît avec la plus grandefacilité en l'exposant au soleil, ou en l'examinant avec un microscope muni d'un prisme de Nicol. Si la substance est pure, la lumière polarisée ne se colore pas du tout; mais si elle se trouve mêlée à la santonine, pendant que le prisme tourne, on voit sur quelques points paraître et disparaître les couleurs de l'arc-en-ciel.

L'eau froide ne dissout pas la plus petite quantité de photosantonine; mais l'eau bouillante en dissout assez pour lui faire acquérir une saveur amère distincte.

.a photosantonine se dissout en grande quantité dans l'alcool et ıs l'éther, et communique à ces dissolvants une saveur très-amère. 'ai indiqué plus haut que la photosantonine fond entre 64 et 65° ıtigr. et maintenant je dois ajouter qu'à 180° centigr., elle commce à produire des vapeurs, et à 305° centigr., elle bout réguliènent.

.a photosantonine, exposée durant 304 jours à 100° centigr. au cont de l'air atmosphérique, perd quelques milligrammes de son poids, jaunit notablement. La matière jaunie, traitée par l'alcool, se dissout alement; en mettant la solution à évaporer lentement, il se dépose bord une substance jaune qui semble amorphe, et ensuite de la phoantonine cristallisée. La potasse aqueuse dissout la matière jaune et sse la photosantonine; en saturant l'alcali, il se précipite une subnce résineuse d'un rouge sombre.

Jn phénomène singulier, dont je n'ai pas encore pu me rendre compte, lieu lorsqu'on met la photosantonine en contact avec l'acide azoue concentré; dans ces conditions les cristaux de photosantonine glomèrent aussitôt, et peu après se réduisent en gouttelettes lim-.es qui nagent sur l'acide azotique.

En étendant d'eau l'acide azotique, la photosantonine ainsi liéfiée cristallise après quelque temps; et les cristaux deviennent de uveau liquides au contact de l'acide azotique concentré. L'acide ıtique étendu de son volume d'eau ne produit pas la liquéfaction de photosantonine; il en est de même de l'acide chlorhydrique conıtré. L'un et l'autre cependant se colorent quelquefois légèrement rouge à froid, mais la couleur disparaît si l'on chauffe, et je crois e cela dépend de la présence d'une trace de matière résineuse que vue se colorer en rouge intense par les acides.

.'acide sulfurique monohydraté colore d'abord la photosantonine jaune orangé et puis l'altère profondément.

/oici les résultats des analyses élémentaires exécutées sur la phototonine cristallisée, lesquels ne sont pas tout à fait en désaccord avec ıx obtenus par l'analyse des matières incristallisables que j'ai fait ınaître dans ma première communication. Les petites différences vent être attribuées aux faibles traces de matière résineuse dont je vais pu la débarrasser.

Matière employée.	Acide carbonique obtenu.	Eau obtenue.
0,2635	0,6615	0,1975
0,2190	0,5460	0,1700
0,1765	0,4400	0,1430

C	68,46	67,99	68,00
H	8,31	8,63	9,06
O	23,23	23,38	22,94

La formule brute $-\!\!\!C^{23}H^{34}-\!\!\!O^{6}$ exigerait :

$-\!\!\!C^{23}$	276	68,00
H^{34}	34	8,40
$-\!\!\!O^{6}$	96	23,60
	406	100,00

Réclamation de M. SCHÜTZENBERGER.

Notre collègue, M. Schützenberger, nous adresse la note s
que nous nous empressons d'insérer :

M. J. Stenhouse a fait paraître (1) un travail sur la garance (
(*Rubia munjista*). Plusieurs des faits qu'il signale prouvent qu'i
eu connaissance des travaux que j'ai publiés sur les matières cc
de la garance, et je ne crois pas devoir garder le silence à ce
sion.

1° Il continue à assigner à la purpurine l'ancienne formule
J'ai cependant prouvé bien clairement, et d'une manière qu
semble plus prêter à l'équivoque, que cette matière pure e
sentée par la formule $-\!\!\!C^{20}H^{12}-\!\!\!O^{7}$ (2).

2° Par l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine et la pu
M. Stenhouse obtient des dérivés ammoniacaux qu'il nomm
réine, etc.

J'ai décrit et obtenu ces composés longtemps avant lui (3).

Sur l'absorption de l'iode par l'urine et par les liquides de l sation animale, par M. TERREIL.

Dans le numéro de février dernier du *Bulletin de la Société c*
on lit, à la page 146, un article intitulé : *Faits pour servir à*
de l'urine, par M. Schœnbein.

Dans cet article, le célèbre chimiste que je viens de nom

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 325. Juin 186
letin de la Société chimique, nouvelle sér., t. II, p. 208.

(2) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, séance du 27 j

(3) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, séance du 30 (
— *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1861, p. 17. — Mémoir
réunion des Sociétés savantes de France en mars 1864 (voir la *Revue de*
savantes (1864) et *Les Mondes* de M. l'abbé Moigno).

Pettenkofer comme ayant le premier observé l'absorption de l'iode r l'urine fraîche.

M. Schœnbein attribue ensuite le pouvoir absorbant de l'urine pour ode à la matière colorante qu'elle renferme, à l'acide urique et aux ates contenus dans ce liquide, et peut-être bien aussi aux azotites ie l'auteur a trouvés dans l'urine; il reconnaît également que le sément qui se dépose dans l'urine possède la même propriété que le quide lui-même.

M. Schœnbein émet cette opinion en s'appuyant sur ces faits, que ous l'action de l'acide sulfurique étendu la propriété absorbante de 'urine pour l'iode disparaît presque entièrement, et que cette propriété diminue de beaucoup par une filtration sur du noir animal.

A ce sujet, je me permets de faire ici les observations suivantes, qui me serviront de réclamation de priorité. En effet, je crois être le premier qui ait fait l'observation de l'absorption de l'iode par l'urine; cette observation remonte au mois de septembre 1859, et je la communiquais à la Société chimique dans sa séance du 28 octobre 1859. J'annonçais également avoir retrouvé la même propriété d'absorber l'iode dans quelques liquides de l'organisation animale, tels que le sérum du sang, la bile, l'albumine et le jaune de l'œuf, et cela lorsque ces substances sont acidifiées par l'acide acétique pour saturer la soude libre qu'elles peuvent contenir; d'où je concluais que ces substances doivent renfermer la même matière que celle qui absorbe l'iode dans l'urine, c'est-à-dire de l'urate d'ammoniaque, comme on va le voir plus loin. J'annonçais dans la même séance qu'en présence de ce phénomène j'avais dû rechercher quelle pouvait être, dans l'urine, la substance qui absorbe ainsi l'iode, et qu'après avoir soumis à l'action de ce métalloïde, les uns après les autres, tous les corps qu'on avait signalés dans l'urine, j'avais reconnu que l'urate d'ammoniaque seul possède cette propriété. Les autres urates alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que l'acide urique pur, etc., n'ont aucune action sur l'iode en dissolution peu concentrée; il en est de même de l'urée et des matières colorantes de la bile, qu'on retrouve toujours dans l'urine. J'ajoutais qu'en opérant avec de l'iode sur de l'urate d'ammoniaque pur, j'avais obtenu une substance très-bien cristallisée en cristaux d'un jaune clair très-solubles dans l'alcool, mais dont l'analyse est encore à faire.

Ce que je viens de dire explique pourquoi le sédiment de l'urine, qui renferme toujours beaucoup d'urate d'ammoniaque, absorbe bien l'iode, comme l'a observé M. Schœnbein.

L'affaiblissement du pouvoir absorbant de l'urine qui est additionnée

d'acide sulfurique faible peut s'expliquer par la transformation de l'urate d'ammoniaque en sulfate d'ammoniaque et en acide urique, qui n'absorbe point l'iode.

L'affaiblissement d'absorption qui résulte de la filtration sur du noir animal provient, sans doute, de ce que l'urate d'ammoniaque, qui est peu soluble, est en partie retenu par le filtre lui-même.

Quant aux azotites signalés dans l'urine par M. Schœnbein, il serait désirable que leur présence pût être décelée par d'autres réactifs que l'oxygène ozoné, qui peut très-bien transformer lui-même les composés ammoniacaux ou azotés contenus dans l'urine en composés oxygénés de l'azote.

Je terminerai cette note en donnant quelques nombres sur les quantités d'urate d'ammoniaque que j'ai trouvées dans l'urine à l'état normal, dans les urines prises à divers états pathologiques, dans l'albumine et dans le jaune de l'œuf, en m'appuyant sur l'absorption de l'iode par ces substances; dans mes calculs, j'ai admis qu'un équivalent d'iode réagit sur un équivalent d'urate d'ammoniaque :

Voici ces quantités pour 100 parties en poids :

Urine à l'état normal (homme)		0,0436
Albuminurie	—	0,0634
Albuminurie	—	0,0725
Affection de l'utérus (femme)		0,0725
Affection du cœur	—	0,0902
Produits accidentels	—	0,1631
Ictère	—	0,2356
Hystérie.	—	0,2358
Phthisie	—	0,3625
Dans l'albumine de l'œuf		0,2300
Dans le jaune de l'œuf		0,7000

Ces dosages ont été faits avec une dissolution alcoolique d'iode contenant 15gr,860 d'iode par litre.

YSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

rmation du cyanogène et l'action de l'ammoniaque sur le charbon au rouge, par **M. WELTZIEN** (1).

M. Kuhlmann, l'ammoniaque agit sur le charbon en don-
;yanure d'ammonium et du gaz des marais

$$C^3 + 4\ AzH^3 = 2\ (C^2Az,AzH^4) + CH^4.$$

r pense que cette réaction n'est pas l'expression de ce qui se
'ce qu'il y a en jeu un nombre impair de molécules de
t qu'il suppose qu'il se forme en même temps de l'éthylène
ìtylène, tandis que, suivant M. Langlois, il y a de l'hydrogène
ıerté.

tzien a fait passer du gaz ammoniac sec sur des charbons
u rouge et purifiés préalablement par un courant de chlore;
ıduit du cyanure d'ammonium, de l'hydrogène et de l'azote,
l'hydrogène carboné. Il est à remarquer que 3 atomes seu-
ızote sur 26 ont été employés à former du cyanure d'ammo-

étant triatomique, c'est-à-dire susceptible de remplacer
l'hydrogène, l'auteur a pensé qu'il serait possible de trans-
méthyle en cyanogène, par l'action de l'acide azoteux an-

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Az\Theta\\Az\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right\} + 3H^2\Theta.$$

'et, il a fait passer les vapeurs d'acide azoteux anhydre et de
ce dernier produit par électrolyse, et par conséquent mé-
drogène, sur de l'oxyde de chrome chauffé au rouge, mais
ıbservé de formation de cyanogène.

(1) *en der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 224. Novembre 1864.

Recherches sur le poids atomique du thorium et sur la formule de la thorine, par M. M. DELAFONTAINE (1).

Berzelius a attribué au thorium le poids atomique 745, moyenne de trois analyses des sulfates thorique et thorico-potassique, qui lui avaient donné 751,3 — 741,73 — 749,66 et 736,86; il convient de remplacer ce nombre par 741,3, en partant des équivalents actuels du soufre du baryum et du potassium.

Les nombres de Berzelius concordant peu entre eux, l'auteur a repri l'étude du thorium; deux minéraux, l'orangite d'Aröe et la thorit de Lövön lui ont servi à préparer la thorine. Pour obtenir la thorin pure, on opère de la manière suivante : on ajoute de l'eau et de l'acid sulfurique concentré au minerai réduit en poudre fine et on form une pâte demi-fluide. La température du mélange s'élève assez d'elle même pour qu'une partie de l'acide sulfurique se volatilise; le résid est chauffé jusqu'à 400 ou 500° centigrades environ, tant qu'il se dé gage des vapeurs acides; on le projette ensuite par petites portior dans de l'eau froide, en ayant soin de remuer continuellement, pu on filtre, on concentre la liqueur et on la chauffe au bain-marie; il s dépose du sulfate de thorine peu soluble dans l'eau bouillante; aprè avoir fait dissoudre plusieurs fois dans l'eau froide et fait cristalliser chaud, on considère le produit comme pur, si par la calcination donne une terre parfaitement blanche. Les eaux-mères, traitées pa du sulfate de potasse, abandonnent le sel double de thorine et de po tasse. Le sulfate de thorine pur est dense, blanc, caséiforme; il e composé d'une multitude de petites aiguilles qui se feutrent et lu donnent l'aspect de l'émail. Lorsqu'on ajoute à du sulfate de thorin une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il se transform dans l'espace d'un ou deux jours en cristaux limpides, incolores atteignant jusqu'à 3 millimètres de longueur. Ces cristaux sont de prismes aplatis à six ou huit faces avec pointement et appartienne au système rhomboïdal oblique. L'étude cristallographique en a é faite par M. Marignac.

Pour déterminer l'équivalent, on s'est servi du sulfate desséché 100° centigrades. Ce sel a été purifié plusieurs fois par cristallisatio à chaud, jusqu'à ce que la partie restée en dissolution eût la mêm composition que celle qui était précipitée. On s'était assuré que l'aci

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XVIII, p. 343, et *Annal der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 100. [Nouv. sér., t. LV.] Juillet 18€

du sulfate peut être chassé par la calcination. Ce sel n'attire pas l'humidité de l'air; on l'a laissé exposé à l'air pendant trois semaines, sans qu'il ait augmenté de poids. Le sulfate cristallisé à froid se décompose également bien par la chaleur, mais il a une grande tendance à s'effleurir. La thorine obtenue par la calcination du premier de ces sels est une terre blanche, légère, semblable à de la magnésie, l'autre, beaucoup plus dense, forme une poudre cohérente, rude au toucher.

Dans les essais exécutés par l'auteur, on a desséché le sel à 400 ou 450° centigrades environ, et on s'est assuré qu'il n'avait pas perdu sa solubilité dans l'eau froide. Le résidu anhydre, chauffé au rouge vif jusqu'à ce que le poids restât constant, a donné de la thorine qui a servi à déterminer le poids atomique. Trois expériences ont donné les nombres suivants : 824,7 — 823,1 — 822,3, dont la moyenne est 823,3.

L'écart que cette moyenne présente avec le nombre 841,3, trouvé par Berzelius, est notable; aussi, pour contrôler ses expériences, l'auteur a-t-il fait quelques autres déterminations. Après avoir fait dissoudre le sel dans l'eau, on a ajouté de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter l'oxalate de thorine, qu'on a calciné jusqu'à décomposition complète, puis on a déterminé la quantité d'acide sulfurique dans la liqueur filtrée au moyen du chlorure de baryum. On ne saurait précipiter l'acide sulfurique directement par le chlorure de baryum, le sulfate de baryte qui prend naissance entraînant une partie du sel de thorine. La moyenne de quatorze déterminations de thorine dans le sel desséché à 100° centigrades a donné 52,51 p. $^0/_0$ de thorine; la moyenne de trois dosages d'acide sulfurique a conduit à 31,92, et l'équivalent de la thorine calculé d'après ces deux nombres donne 822,5, nombre qui s'accorde avec celui qui a été indiqué plus haut. En retranchant de 100 les deux mêmes moyennes, il reste pour l'eau 15,57, nombre qui se confond avec les résultats de l'expérience.

Le sulfate de thorine qui se dépose dans une dissolution bouillante a, suivant Berzelius, la composition $ThO,SO^3 + 2\,HO$, et celui qui cristallise dans une dissolution froide $ThO,SO^3 + 5\,HO$. L'auteur, d'après ses analyses, est conduit à admettre, pour le premier, $4\,(ThO,SO^3) + 9\,HO$, et pour le second, $ThO,SO^3 + 9\,HO$. Il n'a jamais été démontré que la thorine fût une base de la forme RO; Berzelius le regardait comme probable, parce que dans le sulfate thorico-potassique l'acide sulfurique se partage entre les deux bases, mais il en serait encore ainsi si l'on représentait ce sel par $ThO^2, 2\,SO^3 + 2\,(K^2O,SO^3)$ au lieu de $ThO,SO^3 + K^2O,SO^3$.

MM. Nordenskiöld et Chydenius (1) ont annoncé que la thorine cristallise, par la voie sèche, sous la forme des acides stannique et titanique. Il ne serait donc pas impossible que la formule de la thorine, ainsi que celle de la zircone, qui se rapproche tant de la thorine, continssent un atome de métal et deux atomes d'oxygène. S'il en est ainsi, des formules plus simples correspondent aux analyses; elles deviennent en posant le poids atomique de la thorine = 1646,6 :

$$2\,(ThO^2, 2\,SO^3) + 9HO \quad \text{et} \quad ThO^2, 2\,SO^3 + 9HO.$$

La quantité d'eau du premier sel est fractionnaire, à la vérité, mais ce n'est pas un fait sans exemple, car les sulfates d'urane, de cadmium, d'yttrium et de didyme renferment l'un 7/2 et les autres 8/3 d'équivalents d'eau.

Quoi qu'il en soit, l'auteur propose 1646,6 ou 263,5 (O = 16) pour l'équivalent de la thorine, et 1446,6 ou 231,5 (O = 16) pour celui du thorium.

L'auteur, qui a terminé son mémoire au moment où M. Chydenius (2) publiait ses recherches sur les sels de thorine, se trouve en désaccord avec lui sur plusieurs points. Suivant ce dernier, le sulfate de thorine renferme un atome et demi, quelquefois même un seul atome d'eau et la perd en totalité à une température d'environ 235° centigrades. M. Delafontaine n'a jamais remarqué de variation dans la proportion d'eau du sulfate.

Cinq séries d'expériences, avec un maximum de 861 et un minimum de 814, ont conduit M. Chydenius à admettre la moyenne 840,5 pour l'équivalent de la thorine. Les sels qui ont servi à établir ces nombres sont l'acétate, le formiate, l'oxalate, le sulfate de thorine et le sulfate thorico-potassique. Quant aux deux premiers sels, la thorine est une base si faible et les acides formique et acétique sont si volatils que l'on peut toujours craindre la perte d'une petite quantité de ces derniers par la dessiccation à 100° centigrades. De plus, l'acétate est insoluble et le formiate se décompose même dans l'eau froide; on ne peut donc guère les purifier par des cristallisations répétées.

L'oxalate laisse, par la calcination, 59,40 p. °/$_0$ de base, moyenne de six opérations; on en déduit 823,1 pour l'équivalent de la thorine. Ce nombre se confond avec ceux de M. Delafontaine, mais il s'écarte beaucoup de 841,8 déduit des analyses du sulfate par Berzelius. La dif-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CX, p. 642 et *Répertoire de Chimie pure*, (1861), p. 118.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 130.

érence doit probablement être attribuée au procédé suivi pour analyser ce dernier sel (1).

Bien que M. Chydenius ait établi l'isomorphisme de la thorine avec les oxydes à deux atomes d'oxygène, il conserve cependant la formule ThO proposée par Berzelius. L'analyse des différents fluothorates prête un nouvel appui à la manière de voir de M. Delafontaine, car en doublant l'équivalent du thorium, les formules de ces composés deviennent analogues à celles des fluozirconates décrits M. Marignac (2).

Sur l'identité probable du wasium avec le thorium,
par **M. J. F. BAHR** (3).

On sait que l'auteur avait trouvé, il y a deux ans, dans un minéral analogue à l'orthite, un oxyde qu'il a regardé comme celui d'un nouveau métal, le *wasium*. Peu de temps après, M. Nicklès émit l'opinion que cet oxyde n'était autre chose que de l'yttria; d'un autre côté, M. Delafontaine fit voir qu'un mélange d'oxydes de didyme et de cérium offre la plupart des réactions de l'oxyde de wasium. L'auteur fait remarquer que ce mélange, examiné au spectroscope, présente les raies du didyme, tandis que cela n'a pas lieu pour l'oxyde de wasium; en outre, le cérium peut être reconnu dans ce mélange par certaines réactions qui restent négatives pour l'oxyde de wasium.

De nouvelles recherches portent l'auteur à admettre que le wasium est peut-être identique avec la thorine, ainsi que cela résulte d'un grand nombre de réactions. Les spectres de ces deux oxydes sont identiques à l'exception d'une raie très-faible existant dans l'un et non dans l'autre, et résultant probablement d'une impureté.

Cependant un caractère distingue ces deux oxydes; tandis que la thorine a pour densité 8,2 à 8,5 (9,21 à l'état cristallisé), celle de l'oxyde de wasium est seulement égale à 7,3 (et non 3,7, comme cela

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, année 1861, p. 39, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LX, p. 12.

(2) Les premières expériences de M. Delafontaine étaient entièrement calquées sur celles de Berzelius : le sulfate de thorine précipité par la potasse caustique dépose la base dont le poids comparé à celui de l'acide sulfurique obtenu en traitant la liqueur filtrée par le chlorure de baryum, donne le poids atomique cherché. Malgré le soin apporté aux lavages, la proportion de thorine variait entre 53 et 55 p. 0/0; c'est pour cela que l'auteur a donné la préférence aux résultats fournis par la calcination du sulfate. L'hydrate thorique est gélatineux; mais au lieu de rester longtemps en suspension dans l'eau, il tombe facilement au fond du vase. Une fois jeté sur le filtre, il s'y crevasse très-vite; souvent même avant que toute l'eau se soit écoulée. Le lavage en est rendu d'autant moins certain.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 227. Novembre 1864.

avait été imprimé par erreur dans la première note de M. Bahr); mais cette différence de densité tient peut-être seulement à la température à laquelle avait été porté l'acide borique, dans lequel on avait fait cristalliser ces oxydes.

Ces nouvelles recherches ont conduit M. Bahr à trouver des faits nouveaux et intéressants, relatifs à la thorine, faits qu'il fera connaître ultérieurement.

Faits pour servir à l'histoire de l'indium, par M. Cl. WINKLER (1).

Jusqu'à présent on n'a trouvé l'indium que dans la blende de Frey-berg, et dans le zinc qui en provient; le zinc en renferme 0,0448 p. % en même temps que des traces de fer, de plomb, d'arsenic et de cad-mium. L'auteur en extrait l'indium en s'appuyant sur plusieurs réac-tions de ce métal. Il dissout le zinc dans l'acide sulfurique ou chlor-hydrique étendu, en ayant soin que le zinc soit en excès; lorsque to[illegible] dégagement de gaz a cessé, on obtient un résidu métallique spon-gieux composé de plomb, d'arsenic, d'étain, de cadmium et d'indiu[illegible], métaux tous précipitables par le zinc; la liqueur filtrée est entièreme[illegible] exempte d'indium.

L'indium possède la propriété de former des sels basiques soluble[illegible]. Pour séparer l'indium contenu dans une solution, on ajoute à celle-[illegible] de l'acide sulfurique, on neutralise par le carbonate de soude jusqu[illegible] ce qu'il se produise un léger trouble, puis on ajoute de l'acétate [illegible] soude et l'on fait bouillir. Il se précipite ainsi du sulfate basique d'i[illegible]dium, renfermant du fer et un peu de zinc; la liqueur filtrée e[illegible] exemple d'indium. Enfin, en troisième lieu, l'oxyde d'indium est pr[illegible]cipité de ses dissolutions, déjà à froid, par le carbonate de baryte, [illegible] cette réaction peut être utilisée non-seulement pour l'extraction [illegible] l'indium mais aussi pour la séparation exacte de ce métal.

Pour purifier l'indium brut qui constitue le résidu de l'attaque d[illegible] zinc, l'auteur le dissout dans l'acide azotique, précipite le plomb p[illegible] l'acide sulfurique, puis le cuivre, le cadmium, l'arsenic, par l'hydro[illegible]gène sulfuré, enfin la liqueur filtrée et débarrassée d'hydrogène su[illegible]furé est précipitée par l'ammoniaque, après, toutefois, avoir peroxyd[illegible] le fer; l'oxyde d'indium se précipite ainsi, tandis que presque tout l[illegible] zinc reste en dissolution. Pour purifier complétement l'indium, l'auteu[illegible] redissout le dernier précipité et traite la solution par du carbonate [illegible]

(1) *Joural für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 1. N° 1 (1865). — Voir *Bullet[illegible] de la Société chimique*, t. V, p. 604 (1863), et t. II (nouv. sér.), p. 442. 1864.

baryte après avoir ramené le fer au minimum, pour qu'il ne soit pas précipité; au bout de 12 à 24 heures tout l'indium est précipité; on dissout le précipité dans l'acide sulfurique, et la solution filtrée, étant additionnée d'ammoniaque, donne un précipité d'oxyde d'indium pur. Cette méthode a servi à l'auteur pour déterminer la richesse du zinc en indium.

L'indium métallique peut être isolé de son oxyde en employant la méthode de MM. Reich et Richter qui ont découvert ce métal, méthode qui consiste à réduire cet oxyde par l'hydrogène. Pour réunir les petits globules en un culot métallique, on les fond avec du cyanure de potassium.

Propriétés de l'indium. — L'indium ressemble par son éclat au platine; il est plus mou et plus malléable que le plomb. Il ne se ternit pas à l'air. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène; l'acide sulfurique concentré le dissout avec production d'acide sulfureux. Chauffé au rouge blanc, il se volatilise. Sa densité à 15° est égale à 7,362.

L'oxyde d'indium InO parait être le seul degré d'oxydation de ce métal; il est jaune et lorsqu'on le chauffe, il devient momentanément d'un rouge brun. Chauffé avec du charbon ou dans un courant d'hydrogène, il se réduit à l'état métallique.

L'hydrate d'oxyde d'indium forme un précipité blanc, volumineux, ressemblant à l'alumine; il est insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque.

Le carbonate d'indium forme de même un précipité blanc gélatineux; le carbonate d'ammoniaque le dissout à froid, mais à chaud il s'en sépare de nouveau; les carbonates de potasse et de soude ne le dissolvent pas.

Le phosphate d'indium est blanc et volumineux. L'*oxalate* est cristallin. Le ferrocyanure est un précipité blanc. Le ferricyanure rouge ne précipite pas l'indium; il en est de même du sulfocyanate de potassium, de l'acide tannique et du chromate de potasse.

Le sulfate d'indium cristallise difficilement; il est plus soluble dans l'eau que le sulfate de zinc.

L'azotate cristallise difficilement en prismes groupés en faisceaux.

Le sulfure d'indium ne se forme pas dans une liqueur acide, à moins que ce ne soit de l'acide acétique; il se précipite par l'addition de sulfure d'ammonium à une solution neutre d'un de ses sels, il est rouge brun; un excès de réactif ne redissout pas le précipité à froid; mais à

chaud la dissolution se fait, et par le refroidissement il se dépose de nouveau, mais avec une couleur blanche.

Equivalent de l'indium. L'auteur a déterminé cet équivalent en dissolvant dans l'acide azotique un poids connu de métal et pesant l'oxyde précipité de cette solution par l'ammoniaque. La moyenne de 3 expériences l'a conduit à admettre le nombre 35,919 (H = 1). MM. Reich et Richter avaient adopté le nombre 37,128. L'opération inverse, c'est-à-dire la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, ne donne pas de résultats constants, à cause de la volatilité de l'indium.

Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent l[e] platine, par M. GIBBS (1).

— Suite (2). —

Séparation des métaux de platine. — On fait bouillir avec de l'eau l[e] mélange de chlorures doubles obtenu par l'addition du chlorure d[e] potassium ou d'ammonium au mélange des chlorures, après vola[-] tilisation de l'osmium, et on y ajoute de l'azotite de potasse pou[r] transformer tout le bichlorure d'iridium en sesquichlorure, puis o[n] neutralise par la soude. La solution d'un vert olive, filtrée après re[-] froidissement, ne renferme que fort peu de chloroplatinate et d[e] chlororuthénate de potassium, si le lavage du précipité a été fait [à] l'eau froide; par contre, elle renferme $3KCl,Ir^2Cl^3$ — $3KCl,Rh^2Cl^3$ [e]t $2KCl,Ru^2Cl^3$.

En ajoutant à cette liqueur une solution de chlorure de lutéocoba[l-] tiaque ($Co^2Cl^3,6AzH^3$), il se forme un abondant précipité jaune pâl[e] qu'on lave à l'eau bouillante, puis à l'acide chlorhydrique dilué [e]t bouillant. Ce précipité renferme

$$6AzH^3,Co^2Cl^3 + Ir^2Cl^3 \quad \text{et} \quad 6AzH^3,Co^2Cl^3 + Rh^2Cl^3;$$

la liqueur filtrée, étant évaporée au bain-marie, abandonne les com[-] binaisons solubles

$$6\ AzH^3,CoCl^3 + 3\ Ru^2Cl^3 \quad \text{et} \quad 6\ AzH^3,CoCl^3 + 3\ PtCl^2.$$

Le palladium forme aussi une combinaison avec le chlorure de lu[-] téocobaltiaque; elle se sépare en petits grains orangés ayant pou[r] composition $6AzH^3,Co^2Cl^3 + 3\ PdCl$.

Les combinaisons insolubles d'iridium et de rhodium avec la lutéo[-]

(1) *American Journal of Science and Arts*, t. XXXVII, p. 57. Juillet 1864. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 10, 1865. N° 1.

(2) *Voir Bulletin de la Société chimique*. Nouv. sér., t. II, p. 38. Juillet 186[4].

›altiaque sont portées à l'ébullition avec de la potasse, jusqu'à exlsion de toute l'ammoniaque; on dissout dans l'acide chlorhyque le précipité devenu noir et on évapore la solution à siccité; le ›idu étant repris par de l'alcool absolu abandonne à celui-ci du lorure de cobalt, tandis que les chlorures doubles

$$3KCl + Ir^2Cl^3 \quad \text{et} \quad 3KCl + Rh^2Cl^3$$

stent insolubles; on les sépare alors par le nitrite de soude et le sulre de sodium.

La liqueur filtrée renfermant les combinaisons solubles de lutéocoltiaque étant évaporée presque à sec, traitée par la potasse, puis par cide chlorhydrique, abandonne, après dessiccation, le chlorure de balt à l'alcool absolu, puis on sépare le ruthénium du platine par zotite de soude.

'our ménager l'emploi du chlorure de lutéocobaltiaque, l'auteur se 'ne à le faire servir à la séparation du rhodium; à cet effet, il moe ainsi le procédé ci-dessus.

)n broie très-fin le mélange des chlorures doubles; on lave la ıdre ainsi obtenue avec de petites quantités d'eau froide jusqu'à ce on en ait retiré tout le ruthénium. La solution renferme alors les orures

$$RuCl^2, Ru^2Cl^3, Rh^2Cl^3 \quad \text{et} \quad IrCl^2$$

abinés à du chlorure de potassium, ainsi que des traces de chlorotinate. Le chlorure d'iridium étant ramené à l'état de sesquichlorure l'azotite de soude, on précipite le rhodium par le chlorure de lutéocobaltiaque et l'on traite le précipité comme ci-dessus.

•orsqu'on traite le chlorure d'iridium $IrCl^2$ par le chlorure de ḷocobaltiaque, on obtient un précipité jaune $3AzH^3, Co^2Cl^3 + 3IrCl^2$, is ce précipité se dissout facilement par l'addition de l'azotate de de, par suite de la transformation du bichlorure d'iridium en seschlorure; cette réaction est très-bonne pour séparer l'iridium du tine.

'auteur modifie aussi son procédé de séparation du rhodium, plae et ruthénium à l'état de sulfures. Il chauffe ces sulfures avec du bonate et de l'azotate de potasse, dans un creuset de porcelaine, ite par de l'acide chlorhydrique le produit de la calcination, de nière à dissoudre les oxydes métalliques formés, et précipite la bae par l'acide sulfurique. Le rhodium peut alors être précipité par chlorure de lutéocolbaltiaque et la séparation est continuée comme dessus.

Expérience de cours, par M. J. SCHIEL (1).

On introduit du peroxyde d'argent dans un tube d'essai qu'on ferme ensuite à la lampe et qu'on introduit dans un flacon rempli de chlore gazeux. On casse le tube par une secousse et on voit aussitôt l'atmosphère du flacon se décolorer; le chlore est remplacé par de l'oxygène. Avec le protoxyde d'argent, cette décoloration est moins rapide. Il faut avoir soin que la quantité de chlore ne soit pas en excès.

On prépare facilement le peroxyde d'argent en faisant passer de l'oxygène ozonisé sur de l'oxyde d'argent sec.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la langite du Cornouailles, par M. PISANI (2).

M. Maskelyne a donné le nom de *langite* à un minéral nouveau du Cornouaillles. C'est un sous-sulfate de cuivre hydraté d'un bleu verdâtre formant des croûtes cristallines avec des petits cristaux dans le schiste argileux appelé *killas*.

Les cristaux de langite sont petits et courts et appartiennent au système du prisme droit rhomboïdal; ils présentent des macles analogues à celles de l'arragonite; ils sont d'un bleu verdâtre, translucides, d'un éclat vitreux; leur poussière est d'un bleu pâle. Dureté 3,5; densité 3,05 environ. Insolubles dans les acides étendus et dans l'ammoniaque. La dissolution dans l'acide chlorhydrique précipite abondamment par le chlorure de baryum.

La langite contient plus d'eau que la *brochantite*.

L'auteur fait remarquer que Berthier avait déjà analysé une brochantite amorphe du Mexique, dans laquelle il avait trouvé autant d'eau que dans la langite, mais sa couleur était verte comme pour les autres brochantites. L'analyse à donné :

		Oxygène.		Rapports.
Acide sulfurique	16,77	10,0		3
Bioxyde de cuivre	65,92	13,3	13,6	4
Chaux	0,83	0,2		
Magnésie	0,29	0,1		
Eau	16,19	14,4		4
	100,00			

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 322. Décembre 1864.

(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 633 (1864).

respond à la formule

$$(CuO)^4SO^3 + 4HO$$

Acide sulfurique	17,06
Oxyde de cuivre	67,59
Eau	15,36
	100,00

› la brochantite a pour formule

$$(CuO)^4SO^3 + 3HO.$$

ur la fibroferrite de Pallières, par **M. F. PISANI** (1).

-sulfate de fer en masses fibreuses d'un jaune de paille, cemment dans les mines de Pallières (Gard), a été analysé ani, qui a reconnu son identité avec la fibroferrite du Chili, par Prideaux. Masses fibreuses, flexibles, minces, radiées. Au e polarisant, on reconnaît qu'elles possèdent la double réfrac- xes. Couleur jaune paille, éclat soyeux, tendre.

ni a trouvé à l'analyse :

		Oxygène.	Rapports.
de sulfurique	29,72	16,8	5
yde ferrique	33,40	10,0	3
aux	traces.	»	»
ı	36,88	32,7	10
	100,00		

ıduit à la formule

$$3Fe^2O^3,5SO^3 + 30Aq.$$

CHIMIE ORGANIQUE.

combinaisons iodées de l'acétylène, par **M. M. BEREND** (2).

.ène se combine avec l'iode lorsqu'on le fait passer dans une n éthérée d'iode, ou lorsqu'on met de l'acétylure d'argent en n dans de l'eau qu'on agite avec une dissolution éthérée d'iode

›tes rendus, t. LIX, p. 911 (1864).

ılen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXI, p. 122. [Nouv. sér., t. LV.]
4.

jusqu'à ce que celle-ci ne se décolore plus. Après l'expulsion de l'éther par la distillation, le résidu se prend en une masse cristalline faiblement colorée en jaune. Cette combinaison, dont la formule est $C^4H^2I^4$, est volatile à la température ordinaire et possède une odeur désagréable. Exposée à la chaleur, elle fond et se décompose en se colorant en brun; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Ce qui fait voir qu'on a affaire à un composé de l'acétylène, c'est qu'un certain nombre de réactifs le détruisent en mettant ce gaz en liberté. Les agents réducteurs forment une huile très-volatile, douée d'une odeur particulière, qui est probablement de l'acétylène iodé C^4HI, correspondant à l'acétylène bromé de M. Sawitsch et de M. Reboul; on remarque que le mélange devient phosphorescent et développe l'odeur caractéristique de cette substance. Le brome, en agissant sur l'iodure d'acétylène, y déplace un équivalent d'iode et donne deux produits cristallisés différents. L'acide azotique décompose l'iodure d'acétylène en produisant de l'iodoforme.

Sur quelques dérivés du diphényle, par M. R. FITTIG (1).

L'auteur donne le nom de *diphényle* à l'hydrocarbure dérivé du bromobenzol et représentant le radical phényle doublé

$$\left.\begin{matrix} \text{-C}^6H^5 \\ \text{-C}^6H^5 \end{matrix}\right\} ;$$

en effet, ce corps n'est pas du phényle et il appartient même à une toute autre série, comme le montre l'étude de ses dérivés. Voici comment l'auteur opère pour obtenir le diphényle en grande quantité: il fait agir du brome sur la benzine, molécule pour molécule, à la lumière diffuse; après 8 à 15 jours, suivant la température, il enlève l'excédant de brome par la soude, après avoir soumis à la distillation, le produit huileux est ensuite lavé à l'eau et desséché par le chlorure de calcium. Si l'on a employé de la benzine pure, le produit obtenu ne distille pas à une température supérieure à 160°. Il ne reste plus qu'à faire agir le sodium sur la monobromobenzine. Pour cela, celle-ci doit être bien sèche et entièrement exempte de BrH; la présence de l'eau opère la transformation d'une partie du diphényle en benzine, par suite de la mise en liberté de l'hydrogène; c'est ce qui explique que M. Riche et M. Church n'ont obtenu dans cette réaction, le premier, seulement de la benzine; le second, un mélange de benzine et de diphényle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 201. Novembre 1864.

e diphényle pur bout à 239-240° (et non à 245).

ibromodiphényle. Le brome agit énergiquement sur le diphényle, dégageant BrH; si l'on modère l'action en mélangeant les deux ps sous l'eau, on obtient un produit pâteux qui se solidifie tout ıit lorsque l'excès de brome a été enlevé et qu'on peut purifier par stallisation dans la benzine. Il se présente alors en prismes incolores s-réfringents et doués d'un grand éclat. Insoluble dans l'eau, peu uble dans l'alcool bouillant, ce corps se dissout très-bien dans la ızine. Il fond à 164° et distille sans décomposition à une température plus élevée. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^8Br^2$$

ıtenant le bromure d'un radical diatomique $C^{12}H^8$. Le dibromohényle est très-stable; il n'est décomposé ni par une solution alılique de potasse ni par l'acétate de potasse. L'auteur espérait par obtenir l'alcool diphénique $C^{12}H^{10}O^2$ qu'il suppose être identique c le corps obtenu par M. Griess en faisant agir l'acide azoteux sur otate de benzidine.

.e sodium n'agit pas non plus sur de dibromodiphényle.

Dibromodinitrodiphényle. — L'acide azotique fumant n'agit pas à froid le dibromodiphényle; mais à chaud, il y a dissolution et peu à peu nélange se prend en masse; le produit, repris par la benzine bouille, s'y dissout et s'en dépose par le refroidissement en longues aiılles fines et jaunâtres ayant pour composition

$$C^{12}H^6(AzO^2)^2Br^2.$$

ibromodiamidodiphényle, bromobenzidine. — Le produit précédent, té par le zinc et l'acide chlorhydrique, se dissout, et la liqueur ıdue d'eau et filtrée fournit, après quelque temps, des cristaux maonnés qui constituent une combinaison de chlorure de zinc avec chlorhydrate de dibromodiamidodiphényle; cette nouvelle base tient à l'état de liberté en traitant la combinaison zincique par ımoniaque, elle se sépare à chaud sous forme d'une huile jaunâtre par le refroidissement, se prend en une masse poisseuse. Reprise l'alcool, celle-ci fournit des cristaux jaunes, brunissant à l'air et l'on n'obtient pas incolores.

ette base a pour composition $C^{12}H^{10}Br^2Az^2$. Elle est insoluble dans u, fusible à 89°; à une température plus élevée, elle se décompose donnant des vapeurs de BrH en même temps qu'elle se charbonne. se distingue de la benzidine par une plus grande indifférence r les acides; elle se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique,

mais, par le refroidissement, une partie se sépare de nouveau à l'état de liberté.

Le chlorhydrate pur $C^{12}H^{10}Br^2Az^2,2HCl$ cristallise en petits prismes incolores, décomposables par l'eau et perdant HBr à l'air libre. Sa solution chlorhydrique donne un précipité volumineux avec le bichlorure de platine.

Acide disulfodiphénylique $C^{12}H^{10}S^2O^6$. — Cet acide se forme lorsque l'on dissout le diphényle dans l'acide sulfurique concentré et chaud; par le refroidissement, la solution colorée se prend en une bouillie cristalline. Pour isoler cet acide, on ne peut pas suivre la marche ordinaire de la préparation des acides sulfoconjugués, car il forme des sels insolubles avec les bases qui donnent des sulfates insolubles; mais on y arrive en formant le sel de potasse; ce sel étant peu soluble dans l'eau froide peut être facilement séparé du sulfate de potasse qui l'accompagne lorsqu'on sature ce mélange acide par la potasse.

Le disulfodiphénylate de potasse cristallise en prismes transparents, volumineux et souvent mâclés, efflorescents, très-peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool. Ce sel est très-stable; il ne commence à se décomposer qu'au rouge. Sa composition correspond à la formule $C^{12}H^8K^2S^2O^6$. Il se produit quelquefois, dans les mêmes circonstances apparentes, un sel de potasse qui se présente en larges tables transparentes; c'est probablement le même sel avec 2 molécules d'eau de cristallisation. L'auteur n'a pas pu obtenir de sel acide de potasse.

Le sel de baryte est insoluble, il s'obtient à l'état de précipité cristallin en ajoutant du chlorure de baryum à la solution du sel précédent; il renferme

$$C^{12}H^8Ba^2S^2O^6.$$

Le sel de chaux s'obtient comme le sel de baryte; la précipitation n'a lieu qu'à chaud, mais le sel formé est insoluble à froid comme à chaud.

Le sel d'argent cristallise par le refroidissement en lamelles incolores; à froid, il est plus soluble que le sel de potasse.

Le sel de plomb est un précipité cristallin insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

L'acide disulfodiphénylique libre s'obtient en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Sa solution, évaporée au bain-marie et exposée au-dessus d'un vase d'acide sulfurique, fournit de longs prismes incolores fusibles à 72°,5 et supportant une température de 200° sans éprouver d'altération. Cet acide est déliquescent et soluble

en toutes proportions dans l'eau. C'est un acide bibasique. Sa formule rationnelle peut s'écrire :

$$\begin{matrix}(C^{12}H^{8})'' \\ (SO^{2})'' \\ \left.\begin{matrix}(SO^{2})'' \\ H\end{matrix}\right\} O^{2}\end{matrix}$$

c'est-à-dire qu'il est à l'acide

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{8})'' \\ (SO^{2})''\end{matrix}\right\} O^{2} \\ \left.\begin{matrix}(SO^{2})'' \\ H^{2}\end{matrix}\right\} O^{2}\end{matrix}$$

obtenu par l'auteur en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'éther phénique, ce que l'acide sulfobenzidique

$$\begin{matrix}(C^{6}H^{5})' \\ \left.\begin{matrix}(SO^{2})'' \\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}$$

est à l'acide sulfophénique

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C^{6}H^{5})' \\ (SO^{2})''\end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix}\phantom{(SO^{2})''} \\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}$$

L'acide azotique agit sur la diphényle en le nitrant, mais sans l'oxyder.

Azulène, principe colorant des huiles volatiles, par **M. PIESSE.**

Les huiles volatiles sont, pour le plus grand nombre, incolores, pourtant il s'en trouve qui sont colorées en bleu, en jaune, en vert.

Il importait de savoir si ces couleurs étaient dues à une substance étrangère ou si elles ne représentaient pas plutôt une propriété des essences elles-mêmes.

M. Piesse, auteur du *Traité des odeurs des essences et des cosmétiques* (1), que vient de publier M. J. B. Baillière, a fait sur ce sujet des recherches intéressantes.

Il a constaté que les essences bleues, fractionnées à la distillation, donnaient un produit bleu qui, amené à l'état de pureté, bout à 302° centigrades, en répandant une vapeur dense, bleue, a pour pesanteur spécifique 0,910, et dont la composition serait, d'après ses analyses, représentée par la formule $C^{10}H^{12},HO$. C'est à ce produit que M. Piesse a donné le nom d'azulène.

(1) *Voir* dans ce volume, p. 32 et suiv.

La couche verte de certaines essences se dédouble par fractionnement en jaune et en bleu (1).

Certaines essences qui paraissent jaunes donnent également du bleu à la distillation. Le bleu était rendu latent par le jaune en excès. La matière jaune est de nature résineuse.

En résumé, l'auteur admet qu'il y a :

Des essences incolores ne donnant à la distillation ni azulène ni résine ;

Des essences jaunes qui ne contiennent que de la résine ;

Des essences bleues qui ne contiennent que de l'azulène ;

Des essences brunes, vertes, jaune vert qui renferment à la fois de l'azulène et de la résine ;

L'essence de camomille renferme 1 p. % d'azulène ;

L'essence de patchouli en donne 6 p. % ;

Celle d'absinthe, qui en renferme 3 p. %, paraît verte à cause de la présence de la résine accompagnant l'azulène.

La séparation de l'azulène d'avec les essences est plus ou moins difficile. Pour quelques-unes on peut la réaliser après trois fractionnements ; pour d'autres, il en faut un très-grand nombre, onze pour le patchouli.

Lorsqu'on distille un mélange d'essences bleues ou vertes et d'essences incolores, l'azulène se concentre dans l'essence la moins volatile, passant ainsi d'une essence dans l'autre.

En distillant un mélange d'absinthe et de girofle, on obtient une essence d'absinthe décolorée, et, comme second produit, une essence de girofle bleue.

Il serait à désirer que l'auteur essayât d'ajouter à une essence bleue un dissolvant sans tension, comme l'est la paraffine, et qu'il opérât la distillation à la plus basse température dans le vide ou dans un courant de gaz, afin de voir s'il n'obtiendrait pas un dédoublement nouveau du liquide bleu aboutissant à une couleur *solide*. Bw.

Sur les principes contenus dans l'esprit de bois brut, par M. W. DANCER (2).

L'auteur a retiré de l'esprit de bois brut, après l'avoir débarrassé de l'acétate de méthyle qu'il contient, un produit qui, après rectification

(1) Il serait intéressant, d'après les recherches de M. Niepce de Saint-Victor, de voir ce que de telles essences donneraient sur des plaques sensibles, en les interposant entre la plaque et la lumière. On sait que les verts composés donnent à Niepce du bleu et non du vert. Bw.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 240. Novembre 1864.

le sodium, distille entre 63 et 64°. La composition de ce liquide respond à la formule du biméthylacétal de M. Wurtz

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{C\ H^3}\\ \mathrm{C^2H^4}\\ \mathrm{C\ H^3}\end{array}\right\}\mathrm{O^2}$$

qui est identique avec lui. Sa densité de vapeur a été trouvée égale ,16, la densité théorique étant 3,11. Sa densité à l'état liquide à égale est à 9,8787 et à 25° = 0,8476.

.'acide sulfurique attaque ce produit en le résinifiant; l'acide azo- e l'attaque vivement; le sodium est sans action sur lui.

Action du chlore sur le cyanure d'éthyle, par M. R. OTTO (1).

ans un précédent mémoire, l'auteur a fait connaître deux produits substitution du cyanure d'éthyle par le chlore : le cyanure d'éthyle loré et un isomère ou polymère de ce dérivé (2). Après quel- s rectifications et développements de sa première note, concernant réparation de ces dérivés, l'auteur en étudie les combinaisons et ransformations. Quant au composé auquel il avait d'abord assigné formule $\mathrm{C^9H^{16}Cl^5Az^3O^3}$, il n'est autre que la *bichloropropionamide.*

$$\left.\begin{array}{c}\mathrm{C^3H^3Cl^2O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az};$$

i fond à 117-118° (et non à 110°).

Combinaison de la bichloropropionamide avec l'oxyde de mercure.—Cette nbinaison se produit lorsqu'on fait bouillir les deux corps avec l'eau; l'oxyde de mercure se dissout, et, par le refroidissement, il dépose des aiguilles blanches et dures réunies en mamelons. Ces staux fondent entre 100 et 110°; ils sont solubles dans l'eau et l'al- l bouillants, à peine solubles dans l'éther; leur composition corres- d à la formule :

$$2\left\{\left.\begin{array}{c}\mathrm{C^3H^3Cl^2O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}\right\},\mathrm{Hg^2O}.$$

Action du bichlorure de platine sur la bichloropropionamide. — Lors- on ajoute une solution alcoolique de bichlorure de platine à une so- on de bichloropropionamide dans l'alcool absolu rendu préalable- nt acide par de l'acide chlorhydrique, il se précipite du chloroplatinate

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 181. Novembre 1864.
(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 257.

d'ammonium, et tout l'azote est ainsi enlevé à l'état d'ammoniaque, comme l'auteur s'en est assuré par l'expérience. Il n'a pas pu étudier, faute de matière, le produit de décomposition résultant de cette action. Le chlore sec, en agissant à la lumière diffuse, sur le cyanure d'éthyle, ne paraît pas donner d'autres produits que la bichloropropionamide et ses deux isomères. Il n'en est pas ainsi lorsqu'on opère avec du chlore humide; dans ce cas, l'action est très-énergique et se fait avec élévation de température; il distille du cyanure d'éthyle; il se dégage HCl, tandis que des quantités notables de sel ammoniac se déposent; en continuant l'action du chlore et en ayant soin de cohober, il reste finalement une bouillie cristalline épaisse (A).

Le cyanure d'éthyle qui distille pendant l'opération dépose des cristaux incolores constituant du *chlorhydrate de propionamide*

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,HCl.$$

Ce composé est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther anhydre. Chauffé sur la lame de platine, il se volatilise en donnant des vapeurs irritantes. Le bichlorure de platine en sépare du chloroplatinate d'ammonium.

Les cristaux (A), séparés de leurs eaux-mères et d'une huile qui les imprègne, lavés à l'eau froide, se transforment en grande partie en une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu qui l'abandonne en lamelles irisées. Ces cristaux renferment

$$C^9H^{15}Cl^5Az^2O^4.$$

La production de ce corps a lieu en vertu de l'équation

$$3\,(C^3H^5Az) + 10\ Cl + 4\ H^2O = C^9H^{15}Cl^5Az^2O^4 + 4\ HCl + 4\ AzH^4Cl.$$

Ce corps fond vers 168° et peut être sublimé en partie; il se dépose de ses dissolutions alcoolique ou éthérée, en lamelles rhomboïdales brillantes. Les acides sulfurique et azotique le dissolvent sans le décomposer. Les eaux-mères alcooliques de ces cristaux abandonnent par l'évaporation une huile qui est la même que celle qui baigne les cristaux primitifs (A). Cette huile, placée dans le vide sec, abandonne des cristaux solubles dans l'alcool absolu et ayant pour composition $C^9H^{14}Cl^6Az^2O^4$; ils fondent à 151°; le reste de l'huile ne montre qu'une faible tendance à se concréter.

L'amalgame de sodium agit énergiquement sur cette huile, en présence de l'eau, et donne naissance à un produit cristallisable, fusible à

°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et ayant pour compo-
on $C^9H^{28}Cl^8Az^4O^5$; une grande partie du chlore y est contenue à
at de HCl.

L'huile, soumise à la distillation, donne du cyanure d'éthyle bi-
oré, et le résidu brunâtre cède à l'alcool absolu un corps cristalli-
le (K), qui, par de nouvelles cristallisations, se sépare en deux pro-
ts (K) et (K'). Le corps K fond vers 190° et renferme $C^{18}H^{18}Cl^6Az^4O^4$;
st insoluble dans l'eau et soluble sans décomposition dans les acides
urique et azotique. Le composé K' fond vers 156-158°; il se présente
petites aiguilles incolores ayant pour composition $C^{18}H^{26}Cl^8Az^4O^7$.
in les eaux-mères des cristaux K et K' en fournissent de nouveaux,
bles à 214°, et offrant la composition $C^{18}H^{25}Cl^7Az^4O^7$.

Indépendamment de ces produits, le chlore humide paraît en donner
utres en agissant sur le cyanure d'éthyle à la lumière diffuse, mais
séparation est très-difficile.

Sous l'influence des rayons solaires directs, le chlore est absorbé
rgiquement par le cyanure d'éthyle; il se produit de la bichloro-
pionamide qui se sépare en cristaux par un repos prolongé. Les
x-mères de ceux-ci, soumis à la distillation fractionnée, donnent
'eau, de l'acide chlorhydrique, du cyanure d'éthyle, du cyanure
hyle bichloré et de la bichloropropionamide.

Le cyanure d'éthyle saturé de chlore a été abandonné au repos pen-
t quelques mois; les parois du vase se sont recouvertes de cristaux
ques dont la composition est exprimée par la formule

$$C^9H^{14}Cl^3Az^3O + 3\ HCl.$$

cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils se décompo-
par la chaleur, sans fondre.

ction des alcalis sur le cyanure d'éthyle bichloré. — Cette action ne
ît pas donner naissance à de l'acide glycérique, comme on pouvait
attendre; tout l'azote et tout le chlore s'en vont à l'état de AzH^3 et
HCl.

r un nouvel isomère de l'acide tartrique, par M. SCHŒYEN (1)

n sait que les aldéhydes des acides monobasiques se combinent
écule à molécule avec l'acide cyanhydrique ou avec les éléments
'acide formique. Il était intéressant de voir si les aldéhydes des
es bibasiques ou polybasiques pouvaient se combiner à deux ou

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 168. Novembre 1864.

plusieurs molécules d'acide cyanhydrique. C'est ce qu'a fait l'auteur.

Le glyoxal, c'est-à-dire l'aldéhyde de l'acide oxalique, se combine à l'acide cyanhydrique avec élévation de température. La combinaison se fait suivant l'équation :

$$\mathrm{C^2H^2O^2 + 2CAzH = Az^2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2O^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right.$$

ou peut-être

$$\mathrm{C^2H^2O^2 + 2CAzH + 2H^2O} = \begin{matrix}\mathrm{O^2}\\ \mathrm{Az^2}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2O^2}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on évapore la solution provenant de cette réaction, elle se colore, même à une basse température; lorsqu'elle est très-concentrée, elle est visqueuse, amorphe, presque noire, très-hygroscopique et douée d'une odeur de caramel.

Cette solution, traitée par un alcali, dégage de l'ammoniaque déjà à froid et donne lieu à un acide non azoté qu'on peut isoler en le précipitant par l'acétate de plomb et traitant le sel de plomb par de l'acide sulfurique. La liqueur évaporée donne une masse sirupeuse très-acide, dans laquelle se produisent, après quelques jours, des cristaux appartenant au système monoclinique.

L'analyse des sels de cet acide montre que c'est un isomère de l'acide tartrique; sa formation s'explique par l'équation :

$$\mathrm{Az^2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2O^2}\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right. + \mathrm{2H^2O = 2AzH^3 + O^4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{(C^4H^2O^2)^{iv}}\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right.$$

L'auteur propose d'appeler cet acide *acide glycotartrique* pour le distinguer de ses autres isomères.

L'acide glycotartrique est déliquescent, stable à 100° et répand, à une température plus élevée, la même odeur que l'acide tartrique ordinaire.

Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; le sel acide de potasse est très-soluble. Ce sel donne, avec les chlorures de baryum et de calcium, des précipités amorphes, ainsi qu'avec les sels de plomb et d'argent. Le sel d'argent brunit par la chaleur avec production d'argent métallique. Les sels de baryte et de plomb ont pour composition :

$$\mathrm{O^4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2O^2}\\ \mathrm{H^2Ba^2}\end{matrix}\right.,\mathrm{H^2O} \quad \text{et} \quad \mathrm{O^4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2O^2}\\ \mathrm{H^2Pb^2}\end{matrix}\right.,\mathrm{H^2O}.$$

L'acide glycotartrique empêche la précipitation de l'oxyde ferrique par les alcalis.

Sur l'acide abiétique, par M. Rich. L. MALY (1).

.'acide abiétique est inaltérable à 100°; chauffé plus fort, il ne perd l'eau que lorsqu'il commence à se colorer; aussi ne peut-on pas le shydrater par ce moyen. L'auteur a déjà émis l'opinion que l'acide iétique ne préexiste pas dans la colophane, mais qu'il s'y forme par te d'une hydratation; en effet, cet acide ne se forme dans la solun alcoolique que si l'on y ajoute de l'eau. Le mieux est d'employer l'alcool à 70°.

La colophane n'est autre chose que l'acide abiétique anhydre; en et, la formule de cet acide est $C^{44}H^{64}O^{5}$ et celle de son anhydride $^{4}H^{62}O^{4}$, puisqu'il est bibasique, et la colophane exige pour se transmer en acide abiétique 3,50 p. $^0/_0$ d'eau, tandis que l'anhydride r en exigerait 3,82, comme le montre le calcul. Cette tranformation la colophane en acide abiétique s'observe quelquefois sur la résine i découle des arbres et qui se recouvre, dans certaines circonstances, ıne couche cristalline.

La colophane, ou mieux les exsudations incolores des écorces de in, qui représente l'anhydride abiétique, est soluble dans l'alcool, her, le chloroforme; c'est une résine jaune, cassante, fusible vers)°, en prenant une consistance épaisse, tandis que l'acide abiétique draté ne fond qu'à 165°. Traitée par les alcalis ou, en solution allique, par des solutions métalliques, elle donne des abiétates. Elle ferme 80,23 p. $^0/_0$ de carbone, 9,87 d'hydrogène et 9,90 d'oxygène. a constitution de la colophane est donc beaucoup plus simple qu'on le pensait et elle ne constitue pas un mélange d'acides sylvique, ique et pimarique et de résines indifférentes, mais renferme envi- 90 p. $^0/_0$ d'acide abiétique anhydre; l'auteur pense que les divers les qu'on en avait extraits n'étaient que de l'acide abiétique plus moins pur.

n sait qu'on regarde la colophane comme résultant de l'oxydation l'essence de térébenthine, et on avait proposé la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$ ıme exprimant sa constitution :

$$2\ (C^{10}H^{16}) + 3\ O = C^{26}H^{30}O^{2};$$

st clair que sa formation est plus complexe.

'auteur a examiné le produit de la résinification de l'essence de ébenthine à l'air; la résine résultante ressemblait par son aspect à colophane, mais elle ne fournissait pas trace d'acide abiétique;

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 249. Novembre 1864.

bouillie avec de l'eau, elle cédait à celle-ci de grandes quantités d'acide formique.

Action de la baryte caustique sur les acides subérique et azélaïque, par M. Rich. R. S. DALE (1).

D'après M. Riche, les acides de la forme $C^nH^{2n-2}O^4$, traités par un excès de baryte caustique, se dédoublent en acide carbonique et en un hydrocarbure C^nH^{2n-2}. Ainsi, l'acide subérique $C^8H^{14}O^4$ donne l'hydrocarbure C^6H^{14}, et l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$, l'hydrocarbure C^8H^{18}; ces hydrocarbures bouillent, d'après M. Riche, le premier, à 76°, et l'autre, à 127°, tandis que les mêmes hydrures, extraits des pétroles d'Amérique, possèdent un point d'ébullition inférieur. D'un autre côté, M. Arppe a trouvé que l'acide subérique, obtenu par l'oxydation des matières grasses, est un mélange d'acide subérique $C^8H^{14}O^4$ et d'un autre acide homologue $C^9H^{16}O^4$, qu'il a nommé acide azélaïque. Pour voir si les hydrocarbures obtenus par M. Riche n'étaient pas des mélanges, l'auteur a repris cette étude en préparant de l'acide subérique pur par l'oxydation de l'huile de ricin; sur 90 grammes d'acide subérique, il s'est formé en même temps 75 grammes d'acide azélaïque.

Cet acide subérique, débarrassé d'acide azélaïque, donne, lorsqu'on le traite par la baryte anhydre, de l'hydrure d'hexyle pur, bouillant, après rectification, à 69°,5. (D'après M. Schorlemmer, le même hydrure, extrait des pétroles, bout de 68 à 70°.)

L'*acide azélaïque* cristallise dans l'eau en paillettes nacrées, fusibles à 106°. La baryte anhydre agit sur cet acide comme sur l'acide subérique, en donnant un liquide d'une odeur aromatique qui, purifié sur l'acide sulfurique et l'acide nitrique, puis rectifié sur le sodium, bout de 97 à 100°. Sa composition est exprimée par la formule C^7H^{16}, qui est celle de l'hydrure d'heptyle.

Il paraît résulter de ces recherches que les hydrures obtenus par M. Riche constituaient des mélanges résultant de ce que l'acide subérique était mélangé d'acide azélaïque.

Identité de la chrysopicrine avec l'acide vulpique, par M. W. STEIN (2).

Cette identité avait déjà été entrevue par M. Strecker et par M. Bolley lorsque l'auteur a découvert la chrysopicrine; de nouvelles expé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 243. Novembre 1864.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 366. 1864. N° 22.

ces ont conduit l'auteur à la même conclusion : la chrysopicrine lissout dans une solution alcoolique de potasse; la combinaison allisée qui en résulte a la même composition que le vulpate de po- ; les sels de baryte sont aussi identiques.
ortée à l'ébullition avec de l'eau de baryte, la chrysopicrine donne longue de l'acide oxalique et un acide qui possède tous les carac- de l'acide *alphatoluique*.

Sur l'acide mésoxalique, par M. Th. DEICHSEL (1).

sait que MM. Liebig et Woehler, dans leurs recherches classi- sur l'acide urique, ont obtenu un acide particulier, l'acide xalique, dont le sel de plomb avait pour composition $C^3O^4,2PbO$, sel de baryte $C^3O^4BaO + HO$. M. Baeyer, en faisant agir l'iode sur e amidomalonique, a obtenu un acide dont le sel de baryte a composition $\mathrm{C}^3Ba^2\mathrm{O}^5 + 3Aq$; il n'était pas parvenu à isoler l'a- ui-même et il l'a regardé comme un isomère de l'acide mésoxa- . Sa formation a lieu d'après l'équation

$$\mathrm{C}^3H^3(AzH^2)\mathrm{O}^4 + 2I + H^2\mathrm{O} = \mathrm{C}^3H^2\mathrm{O}^5 + AzH^4I + HI.$$

eur a soumis ces acides à un nouvel examen.
ır préparer l'acide mésoxalique à l'aide de l'alloxane, il opère manière suivante : Il traite par l'eau à 80° l'alloxanate de ba- 5 grammes de sel sec par litre d'eau), puis porte le tout à l'é- ion pendant 5 à 10 minutes. Par le refroidissement de la liqueur , une partie du mésoxalate de baryte formée cristallise; une tion de trop courte durée aurait pour conséquence le mélange peu d'alloxanate de baryte; si, au contraire, elle a été un peu prolongée, le mésoxalate est mélangé d'oxalate. Les eaux-mères s'est déposé le mésoxalate de baryte sont alors acidulées d'acide que et précipitées par l'acétate de plomb; le mésoxalate de plomb pose alors à l'état d'un précipité floconneux qui prend avec le s un aspect cristallin.
sel de baryte ou le sel de plomb, digéré avec une quantité con- ole d'acide sulfurique, donne l'acide mésoxalique. On ne peut écomposer le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, parce que e mésoxalique se décompose lui-même. On évapore à 40 ou 50° l'à consistance sirupeuse la liqueur contenant l'acide mésoxa- ; la cristallisation commence bientôt, et la masse sirupeuse,

Journal für praktische Chemie, t. XCIII, p. 193. 1864. N° 20.

placée dans le vide sec, se prend en une masse cristalline formée de prismes quelquefois très-nets. Si l'on poussait l'évaporation plus loin, l'acide mésoxalique se décomposerait en dégageant des produits gazeux. La formule de l'acide ainsi obtenu est :

$$C^3H^2O^5 + 2Aq.$$

L'acide obtenu à l'aide de l'acide amidomalonique présente la même composition et les mêmes caractères; il s'obtient à l'état de liberté comme le précédent, en décomposant le sel de baryte par l'acide sulfurique.

L'acide mésoxalique obtenu par l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est très-déliquescent. Sa solution aqueuse est très acide, donne avec les sels de plomb un précipité floconneux; avec les sels de baryte, un précipité amorphe qui devient peu à peu grenu. L'azotate d'argent produit dans sa dissolution, préalablement neutralisée par l'ammoniaque, un précipité amorphe et incolore. Les sels mercureux y donnent aussi un précipité amorphe, mais le sublimé corrosif ne le précipite pas.

L'acide mesoxalique fond à 115°, sans perte d'eau. A une température un peu supérieure, il brunit et dégage du gaz. L'acide fondu se concrète de nouveau à 55°. Sa solution aqueuse se décompose déjà à 80°.

L'acide mésoxalique est bibasique; ses sels sont presque tous solubles dans l'eau et cristallisables, insolubles dans l'alcool. Ils retiennent avec tenacité 1 molécule d'eau au-dessus de 100°, sauf le sel ammoniacal.

Mésoxalate de baryte $C^3Ba^2O^5 + 3Aq.$ — Le sel de baryte obtenu comme on l'a vu plus haut est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et cristallise en prismes incolores. Ces cristaux, chauffés à 170°, jaunissent et perdent toute leur eau; quelquefois ils se présentent en lamelles. Le sel obtenu avec l'acide mésoxalique de M. Baeyer présente les mêmes caractères.

Mésoxalate de plomb $C^3Pb^2O^5 + 2PbHO.$ — Ce sel s'obtient difficilement pur avec l'acide mésoxalique provenant de l'alloxane. Préparé avec l'acide libre et l'acétate de plomb, il n'a pas pour composition C^3O^4,PbO,HO (Liebig et Woehler), mais il constitue le sel basique. Le sel plombique, obtenu avec l'acide dérivé de l'acide amidomalonique, a la même composition.

Mésoxalate d'argent $C^3Ag^2O^5 + 2Aq.$ — Ce sel a été décrit par MM. Liebig et Woehler comme formant un précipité amorphe, jaune,

décomposant par la chaleur en laissant de l'argent métallique. Préparé avec l'un ou l'autre des deux acides mésoxaliques, il cons-.ue d'abord un précipité amorphe et incolore qui jaunit et prend entôt un aspect cristallin.

D'après MM. Liebig et Woehler, ce sel se décompose par l'ébullition ı acide carbonique et argent métallique

$$C^3O^4,AgO = 3CO^2 + 2Ag.$$

Suivant l'auteur, cette décomposition n'a lieu que s'il y a de l'oxyde argent ammoniacal en présence

$$\text{Ɵ}^3Ag^2\text{Θ}^5 + Ag^2\text{Θ} = 3\text{ƟΘ}^2 + 4Ag.$$

En présence de l'eau pure, la décomposition de ce sel a lieu avec ›rmation d'acide oxalique

$$\text{Ɵ}^3Ag^2\text{Θ}^5 + H^2O = \text{Ɵ}^2H^2\text{Θ}^4 + 2Ag + \text{ƟΘ}^2.$$

L'acide oxalique formé décompose une autre portion de mésoxalate 'argent en formant de l'oxalate d'argent et de l'acide mésoxalique ibre.

Mésoxalate de soude $\text{Ɵ}^3Na^2\text{Θ}^5 + 2Aq.$ — Ce sel s'obtient en ajoutant le l'acétate de soude à l'acide mésoxalique, puis de l'alcool; le sel se épare bientôt en lamelles cristallines insolubles dans l'alcool et très-olubles dans l'eau. Ce sel ne perd pas d'eau à 120°.

Mésoxalate d'ammoniaque $\text{Ɵ}^3(AzH^4)^2\text{Θ}^5.$ — S'obtient en ajoutant de 'ammoniaque à une solution alcoolique d'acide mésoxalique; il se dé-›ose en cristaux grenus solubles dans l'alcool; ils possèdent la pro-›riété remarquable de se colorer en rouge à l'air, caractère qui ap-›artient aussi à leur solution. Il est probable que cette coloration est lue à de la murexide, qui, dans ce cas, dériverait d'une amide més-›xalique, comme M. Baeyer l'avait déjà supposé précédemment.

C'est le seul mésoxalate qui soit anhydre.

Le *sel de potasse* s'obtient comme le sel de soude; il forme d'abord n liquide huileux qui se concrète peu à peu en une masse cristal-ne.

Le *sel de cuivre* s'obtient de même et forme de beaux cristaux bleus.

Le *sel de cadmium* forme des prismes microscopiques.

L'*éther mésoxalique* a été obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle r le mésoxalate d'argent. Il constitue un liquide huileux dense, co-ré en jaune; il se décompose par la distillation. Il est soluble dans au, mais en mettant de l'acide mésoxalique en liberté. Traité par .lcool ammoniacal, il donne une amide cristallisable; celle-ci se co-

lore en rouge à l'air comme le mésoxalate d'ammoniaque, et sa solution laisse, par l'évaporation, une masse rouge foncé soluble dans l'alcool.

La composition de cet éther correspond à la formule

$$C^3(C^2H^5)O^5 + 2Aq.$$

Réduction de l'acide mésoxalique. — L'amalgame de sodium agit sur une solution étendue d'acide mésoxalique. La réduction est complète après 24 heures; on la favorise vers la fin en élevant la température à 80°. La liqueur alcaline obtenue contient un nouvel acide qui présente tous les caractères de l'acide tartronique de M. Dessaignes. Saturée par l'acide acétique, elle donne avec les acétates de plomb et de baryte des précipités amorphes qui prennent peu à peu une apparence cristalline. Le sel d'argent obtenu, en neutralisant d'abord la liqueur par l'acide azotique, forme un précipité caillebotté qui devient cristallin; il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Sa solution se trouble par l'ébullition en mettant de l'argent en liberté. Sa composition, déduite du dosage de l'argent, correspond à la formule du tartronate d'argent

$$C^3H^2Ag^2O^5.$$

Le sel mercurique forme des lamelles cristallines très-brillantes.

L'acide mésoxalique dérive de l'alloxane comme l'acide malonique de l'acide *barbiturique* de M. Baeyer.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\ C^3O^3\\ H^2\end{matrix}\right.} + 2H^2O = \underset{\text{Urée.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\ H^4\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ac. mésoxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^3O^3\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2},$$

$$\underset{\text{Ac. barbiturique.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\ C^3H^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right.} + 2H^2O = \underset{\text{Urée.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\ H^4\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ac. malonique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2}.$$

L'acide mesoxalique a-t-il réellement pour formule $C^3H^2O^5$? le sel ammoniacal seul répond à celle-ci; les autres sels retiennent énergiquement H^2O et ne perdent cette eau qu'en se décomposant. Il serait donc possible que la vraie formule fût $C^3H^4O^6$; dans ce cas il constituerait l'acide *dioxymalonique* $C^3H^2(HO)^2O^4$. Il y aurait alors entre les acides malonique, tartronique et mésoxalique les mêmes relations qu'entre leurs homologues les acides succinique, malique et tartrique.

Sur le cyanurate d'urée, par M. WELTZIEN (1).

Dans la préparation de l'acide cyanique par l'urée et l'acide phos-
ıorique anhydre (2), il se produit, par une action secondaire, un
ırps ressemblant beaucoup à l'acide cyanurique. Ce corps, d'après les
ɜrnières expériences de l'auteur, est du cyanurate d'urée

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^3\mathrm{Az}^3)''' \\ \left.\begin{matrix}(\mathrm{CO})'' \\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} \\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^3.$$

La solution de ce corps, traitée par un acide, donne de l'acide cya-
urique qui se sépare; traitée par le sulfate de cuivre ammoniacal,
lle donne la réaction caractéristique de l'acide cyanurique.

Le cyanurate d'urée forme de petites aiguilles appartenant au sys-
ème monoclinique; le rapport des axes est :

$$a : b : c = 0{,}9639 : 1 : 1{,}4338.$$

Transformation de la cyamélide en acide cyanurique, par M. WELTZIEN (3).

La cyamélide étant dissoute dans l'acide sulfurique concentré, s'en
récipite de nouveau par l'addition de l'eau; mais si l'on chauffe d'a-
ord la solution pendant quelque temps, il y a dégagement d'acide
ırbonique, et l'addition de l'eau n'y produit plus alors de précipité;
ulement, après quelques semaines, la liqueur se remplit de cristaux
rillants d'acide cyanurique.

La forme cristalline de l'acide cyanurique anhydre a été étudiée par
· Voit. M. Woehler l'avait déjà décrite comme étant un octaèdre à
ıse carrée, très-surbaissé. Ses cristaux présentent quelquefois des
ces hémiédriques qui lui donnent la forme d'un prisme à six pans,
qui pourrait faire croire d'abord qu'il appartient au système mono-
inique.

Dans la préparation de l'acide cyanique par l'urée et par l'acide
hosphorique anhydre, l'auteur a observé la formation de cristaux
'acide cyanurique hydraté $\mathrm{C}^3\mathrm{H}^3\mathrm{Az}^3\mathrm{O}^3 + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O}$, la plupart de ces

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 219. Novembre 1864.

(2) *Voy. Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 72.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 224. Novembre 1864.

cristaux sont groupés en forme de scie ; les cristaux isolés offrent, d'après M. Schabus, les combinaisons

$$0P : \infty P \quad \text{et} \quad 0P : \infty P : \infty P \infty.$$

Sur quelques dérivés de l'allantoïne et de l'acide urique, par MM. A. STRECKER et RHEINECK (1).

Une dissolution d'allantoïne faiblement acidulée, traitée par l'amalgame de sodium, donne des cristaux dont la composition est représentée par $C^4H^6Az^4O^2$, formule qui diffère de celle de l'allantoïne en ce qu'elle renferme un atome d'oxygène de moins. L'azotate d'argent ammoniacal précipite cette combinaison ; il se forme le composé $C^4H^4Ag^2Az^4O^2$; la combinaison d'argent et d'allantoïne ne renferme qu'un atome d'argent (2).

Ce dérivé de l'allantoïne est détruit lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de baryte ; il se forme du carbonate de baryte en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Il reste en dissolution un sel de baryte, dont l'acide, après la précipitation de la baryte par l'acide sulfurique, peut être obtenu sous forme de cristaux incolores, transparents et peu solubles dans l'eau froide. Cet acide $C^3H^6Az^2O^3$, appelé acide glycolurique par les auteurs, peut être considéré comme de l'acide oxalurique dans lequel le radical de l'acide oxalique est remplacé par celui de l'acide glycolique. L'acide oxalurique est :

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C^2O^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az^2 \\ O \end{matrix} \quad \text{et l'acide glycolurique :} \quad \left.\begin{matrix} CO \\ C^2H^2O \\ H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az^2 \\ O \end{matrix}$$

Le glycolurate d'argent $C^3H^5AgAz^2O^3$ forme des cristaux brillants peu solubles dans l'eau ; les glycolurates d'ammoniaque

$$C^3H^5(AzH^4)Az^2O^3$$

et de potasse $C^3H^5KAz^2O^3$ constituent des sels solubles nettement cristallisés.

La formation de l'acide glycolurique s'explique par la transformation que subit l'allantoïne ; il y a fixation d'eau et élimination d'urée

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 119. [Nouv. sér., t. LV.] Juillet 1864.

(2) M. Baeyer, en décomposant l'allantoïne par l'acide iodhydrique, a obtenu l'acide hydantoïnique ou glycolyluraminique. Cet acide forme une masse sirupeuse et ne cristallise pas. Il ne diffère pas autrement de la combinaison décrite par les auteurs ; aussi pensent-ils que ces deux corps obtenus l'un et l'autre par l'intervention d'agents réducteurs et dont la composition est la même, doivent être regardés comme identiques.

i, par une décomposition ultérieure, se scinde en ammoniaque et ide carbonique :

$$\text{Ꞓ}^4H^6Az^4\text{Ꝋ}^2 + 2\,H^2\text{Ꝋ} = \text{Ꞓ}^3H^6Az^2\text{Ꝋ}^3 + \text{Ꞓ}H^4Az^2\text{Ꝋ} \ (1).$$

Comme c'est avec l'acide urique qu'on prépare l'allantoïne, on uvait supposer que, traité par le même agent, il se transformerait la même manière et perdrait aussi de l'oxygène; l'expérience a vé- ié cette hypothèse; en effet, l'amalgame pauvre en sodium change icide urique en xanthine et en. sarcine ; cette dernière se forme nstamment en proportion prépondérante et est identique à la sar- ne des muscles. Ces trois corps ont des rapports remarquables entre ıx, ainsi que le font voir leurs formules :

Acide urique	$\text{Ꞓ}^5H^4Az^4\text{Ꝋ}^3$
Xanthine	$\text{Ꞓ}^5H^4Az^4\text{Ꝋ}^2$
Sarcine	$\text{Ꞓ}^5H^4Az^4\text{Ꝋ}$

Sur une réaction de la tyrosine, par **M. Lot. MEYER** (2).

D'après M. R. Hoffmann, la tyrosine donne avec une solution neutre 'azotate mercurique un précipité floconneux rouge et une liqueur ncolore. Si l'on emploie une solution mercurique obtenue avec de 'acide azotique pur et un excès d'oxyde de mercure, on obtient un olumineux précipité d'un blanc jaunâtre qui ne se modifie pas par la haleur, mais qui se colore en rouge cerise par l'addition d'une goutte 'acide azotique fumant ou d'une solution d'azotite de potasse addi- ionnée d'acide azotique ; il est donc probable que l'acide azoteux es écessaire pour obtenir cette coloration et que cet acide était contenu ans l'azotate mercurique employé par M. Hoffmann. Cette réaction est

(1) En admettant qu'il y a dans cette combinaison de l'acide cyanique et de anhydride d'acide glycolurique, on peut écrire la formule de la manière sui- ante :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ \text{Ꞓ}^2H^2\text{Ꝋ}\\ \text{Ꞓ}\text{Ꝋ}\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^3 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}2\,\text{Ꞓ}Az\\ \text{Ꞓ}^2H^2\text{Ꝋ}\\ H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az^2\\ \text{Ꝋ}\end{matrix}$$

t en remplaçant le glycolyle par le glyoxalyle, on retombe sur la formule de llantoïne :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ \text{Ꞓ}^2H^2\text{Ꝋ}\\ \text{Ꞓ}\text{Ꝋ}\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^3 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}2\,\text{Ꞓ}Az\\ \text{Ꞓ}^2H^2\text{Ꝋ}^2\\ H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az^2\\ \text{Ꝋ}\end{matrix}$$

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXXII, p. 156. Novembre 1864.

très-sensible et peut servir à reconnaître de très-petites quantités de tyrosine. Pour trouver cette dernière, on commence par produire le précipité blanc mercurique, on le fait bouillir avec de l'eau, on le décante, on le lave, puis on le traite par l'acide azoteux en ayant soin de n'en pas ajouter un excès.

Le précipité rouge est très-soluble dans l'acide azotique fumant auquel il communique la couleur du bichromate de potasse; un excès d'acide détruit le produit. Le précipité contient du mercure.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches sur la fermentation acétique, par M. PASTEUR (1).

Tout le monde sait que le vin, la bière, le cidre, exposés au contact de l'air, s'aigrissent, et il y a longtemps que l'on a reconnu que ce phénomène était dû à ce que l'alcool de ces liquides se transformait en acide acétique : mais quelle était la part de l'air dans cette action comburante, quel était l'intermédiaire de la transformation subie par l'alcool? C'est ce que l'on ignorait jusqu'ici, et c'est sur quoi le nouveau travail de M. Pasteur vient de jeter une vive lumière.

Toutes les fois qu'il se produit une fermentation acétique, elle s'accomplit sous l'influence exclusive d'un être organisé, le *mycoderma aceti*, être végétal des plus simples, consistant essentiellement en chapelets d'articles légèrement étranglés vers leur milieu, dont le diamètre est d'environ 1,5 millième de millimètre, et la longueur double. Jamais liquide alcoolique, quelque chargé qu'il soit de matière albuminoïde, n'a donné apparence d'acétification en dehors du développement de ce mycoderme. Au contraire, si l'on sème une trace de ce mycoderme à la surface d'un liquide albuminoïde, alcoolique et légèrement acide, on voit presque immédiatement cette semence se développer, un voile s'étendre à la surface, et par une action corrélative l'oxygène de l'air en contact avec le liquide disparaît, et l'alcool s'acétifie. Il est même inutile que le liquide renferme des matières albuminoïdes : pourvu que le végétal y trouve, outre l'alcool, une petite quantité de phosphates alcalins et terreux, il y vivra, son

(1) *Annales de l'Ecole normale*, t. I.

ction sera la même que précédemment, et cette identité prouve que es matières albuminoïdes qu'on avait employées n'avaient été qu'une ourriture pour le ferment et non le ferment lui-même.

Si, dans les procédés actuels de fabrication du vinaigre, on obtient acétification sans se préoccuper de semer ce mycoderme, c'est qu'il rend naissance à l'insu de l'expérimentateur; c'est lui qui forme ces nasses gélatineuses qu'un vague instinct de la vérité avait autrefois .it appeler *mère* du vinaigre, c'est lui qui, en se developpant en larges urfaces sur les copeaux de hêtre que l'on emploie dans le procédé llemand, y opère l'acétification. On a beau, en effet, faire couler un quide alcoolique sur des copeaux bien lavés et bien brossés, et déouillés ainsi de ferment, on n'obtient pas trace de vinaigre; déposeon, au contraire, à la surface de ces copeaux un peu de semence de nycoderme, elle s'y développe avec rapidité, si les conditions sont conenables, et l'acétification se produit.

Tant qu'il y a de l'alcool, le petit végétal produit de l'acide acétique; mais qu'arrivera-t-il si l'alcool fait défaut? M. Pasteur a montré que le végétal pouvait alors porter son action comburante sur l'acide acétique lui-même, et l'amener à l'état d'eau et d'acide carbonique. Cet effet paraît ne se produire que lorsqu'il n'y a pas d'alcool; tant qu'il y a de ce dernier corps, la combustion se porte de préférence sur lui.

Telle est la manière d'agir du voile mycodermique dans les conditions ordinaires. Mais il y a des circonstances où il s'altère, n'a plus ni l'aspect ni la consistance ordinaires, et alors son action est changée : il est alors incapable de porter la combustion de l'alcool jusqu'au degré acétique, et s'arrête alors à des produits intermédiaires à odeur suffocante, provoquant le larmoiement, et que l'on avait déjà obtenus dans l'oxydation de l'alcool et de l'éther par le noir de platine. On sait que ce noir, dans d'autres conditions, peut donner de l'acide acétique, c'est là entre le noir de platine et le *mycoderma vini* une ressemblance d'effets au sujet de laquelle il serait imprudent de conclure à une ressemblance de causes. La seule chose démontrée, c'est que tous deux sont des agents de transport de l'oxygène de l'air sur certaines matières combustibles.

Pour que l'acétification se produise, il faut que le voile soit à la surface du liquide; si on le submerge, l'acétification s'arrête, et si elle recommence, c'est qu'il s'est formé un nouveau voile à la surface.

L'absorption de l'oxygène par ce voile est complète, et pas une trace le ce gaz ne traverse la couche superficielle pour venir se dissoudre ans le liquide. Aussi lorsqu'il y a, comme dans le vinaigre des ton-

neaux d'Orléans, une grande quantité d'*anguillules*, animalcules ayant besoin d'air pour vivre, s'établit-il une lutte curieuse entre ceux-ci et le mycoderme, ce dernier tendant à envahir toute la surface, et les anguillules unissant tous leurs efforts pour le submerger et exposer le liquide où elles vivent au libre contact de l'air.

L'étude complète de la manière d'agir de ce ferment et de ces dernières particularités intéressantes, ouvrira peut-être la voie à des progrès dans la préparation industrielle du vinaigre. C'est aux fabricants d'entrer maintenant dans l'étude des perfectionnements possibles.

Nous croyons savoir que c'est ce qui a déjà été fait avec succès par certains industriels éclairés d'Orléans.

CHIMIE TOXICOLOGIQUE.

Intoxication saturnine des ouvriers en verre-mousseline (1).

M. Hillairet a donné lecture à l'Académie de médecine d'une note extraite d'un mémoire sur l'intoxication saturnine des ouvriers qui travaillent à la fabrication du verre-mousseline et sur l'hygiène de cette industrie.

On donne le nom de verre-mousseline au verre à vitre rendu opaque et orné de dessins imitant ceux de la mousseline brodée. L'agent principal de cette fabrication est l'émail réduit en poudre impalpable et dans lequel entre en grande proportion l'oxyde de plomb. Il y a deux procédés, l'un dit de *pochage*, l'autre dont un appareil appelé *machine* constitue l'outillage principal. Ces deux procédés présentent à des degrés divers des inconvénients plus ou moins sérieux pour la santé des ouvriers. D'après les recherches exposées dans ce travail, M. Hillairet croit être autorisé à admettre que l'estomac est le seul organe où l'élément plombique de la poudre d'émail, employée à la fabrication du verre-mousseline, puisse être converti en sel soluble (2), et où, par conséquent, l'absorption puisse s'effectuer. La marche lente de l'intoxication saturnine chez les ouvriers en verre-mousseline est proportionnée à la faible quantité des poussières ingérées et dissoutes.

(1) *Gazette des Hôpitaux*, 2 mars 1865.

(2) Dans les verres plombeux réduits en poudre impalpable, l'oxyde de plomb est en partie soluble.

L'auteur termine l'exposé de son travail par les conclusions sui-
ntes :

1° L'intoxication saturnine est fréquente chez les ouvriers employés
la fabrication du verre-mousseline;

2° Cette industrie se trouve dans les conditions voulues pour être
scrite dans la deuxième classe des établissements insalubres (1);

3° Il serait facile de diminuer le nombre des malades en prescrivant
ıx industriels l'emploi des moyens suivants :

A. Séparer les deux ateliers dits du *pochage* et de la *machine*.

B. Installer une seule rangée de tables dans l'atelier de pochage.
s tables seraient surmontées de hottes communiquant avec des che-
inées de tirage (ou mieux pourvues d'un système de tirage ren-
rsé).

C. Installer la machine dans une salle largement ouverte de tous
tés.

D. Interdire l'usage des roues à godet ou à palettes et n'employer
le le soufflage, et recommander aux ouvriers de porter un mouchoir
vant la bouche et les fosses nasales pendant le brossage des verres.

F. Interdire de la manière la plus formelle aux ouvriers de déposer
ırs aliments dans les ateliers.

G. Exiger qu'ils se lavent complétement les mains, la bouche et le
age avant les repas et à la sortie des ateliers. Bw.

CHIMIE AGRICOLE.

Recherches chimiques sur la betterave,
par M. B. CORENWINDER (2).

L'auteur publie sous ce titre un travail analytique des plus intéres-
nts sur la composition de la betterave et de ses cendres.

On donnerait une bien grande portée aux recherches de ce genre
i l'on convenait d'une marche analytique régulière et si les analyses
taient faites et multipliées dans les divers pays producteurs de la
betterave. Ce ne serait pas seulement pour cette racine qu'il con-

(1) L s industries ne sont pas classées en raison des dangers auxquels elles
exposent les ouvriers, mais eu égard au préjudice qu'elles causent au voisinage.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 154. Bw.

viendrait de faire un semblable travail, mais pour tous les produits du sol.

M. Corenwinder n'a pas donné, au moins dans l'extrait des *Comptes rendus*, la composition du terrain dans lequel étaient placées ses betteraves, non plus que les diverses indications nécessaires pour juger convenablement les résultats obtenus. Quoi qu'il en soit, son travail est déjà un document précieux que consulteront avec intérêt les physiologistes et les agronomes.

Sur neuf betteraves à sucre cultivées dans des sols divers, le sucre a varié de 5,22 (betteraves de Lille, avec *beaucoup* d'engrais flamand), à 13,75 (betteraves de l'Aisne, fumées avec du fumier et de l'engrais liquide). Une betterave fumée avec du guano, à Quesnoy-sur-Doule, a donné 8,80. Une autre, récoltée dans la même localité et sans engrais, renfermait 10,09 de sucre.

Les cendres ont varié de 0,716 à 1,300. La proportion de cendres ne paraît pas liée à celle du sucre : tandis qu'une betterave du Quesnoy-sur-Doule, riche à 9,73 de sucre, donnait 0,803 de cendres, une autre betterave de la même localité et de même richesse (9,53) donnait seulement 0,729 de cendres.

Une betterave de l'Aisne, qui titrait en sucre 13,75, titrait en cendres 1,300. Une autre des relais de mer de Dunkerque contenait en sucre seulement 7,15, mais en cendres 1,078.

Les sels de potasse, pris en bloc, varient dans le poids des cendres de 44 à 73 p. $^0/_0$. Il ne paraît pas non plus que la proportion des sels de potasse soit liée à celle du sucre. Une betterave à 5,22 de sucre a donné 43,7 de potasse dans ses cendres; une autre à 11 a donné 73, mais une troisième à 10 a donné seulement 49.

Les cendres de betteraves, on le sait, renferment non-seulement de la potasse, mais encore de la soude. Il a paru à l'auteur que les proportions des deux bases étaient complémentaires l'une de l'autre.

Il semblerait résulter du tableau de ces recherches que la pauvreté en sucre coïncide avec l'abondance de la soude; mais il y a trop peu d'exemples pour qu'on puisse admettre cette conclusion.

Il serait, je le répète, à désirer que des analyses de betteraves se fissent partout en France d'après un programme bien arrêté en tenant note de toutes les circonstances appréciables. L'industrie tirerait un grand parti de semblables recherches.

Voici les conclusions de l'auteur :

« Ces analyses sont intéressantes à plusieurs titres;

1° Pour la physiologie végétale, elles montrent dans quelles limites; peuvent varier les éléments d'une même plante, car ces variations ne ont pas spéciales à la betterave; elles se présentent pour les autres acines et même pour les fruits de pays tempérés et des régions tro- icales.

2° Pour le fabricant de sucre; il ne doit pas ignorer combien la pro- rtion de sucre est différente d'une betterave à une autre. L'auteur en l'occasion d'en examiner qui ne contenaient que 2 à 3 p. % de cre; au contraire, il lui est arrivé, notamment en Allemagne, d'en uver qui avaient une richesse saccharine de 15 à 18 p. %.

On voit par ces exemples combien il importe, avant de construire e usine dans une localité, de se préoccuper de la richesse en ma- re sucrée que la betterave peut y acquérir.

° Pour le raffineur de potasse et le fabricant de salpêtre, il est utile connaître les localités où les salins de betteraves sont riches en de potasse. C'est pourquoi l'on a indiqué les matières salines dans at où elles se séparent par la cristallisation. Bw.

la production du fumier par les bêtes à laine; rapport entre l'engrais et la nourriture consommée, par **M. H. MARÈS** (1).

L'auteur s'est proposé d'établir des données au moyen desquelles on it estimer à sa valeur l'engrais d'une exploitation rurale sur laquelle ent des bêtes ovines et faire la répartition de cet engrais sur les tures.

Il s'agit, dans ce premier travail, de bêtes nourries dans la bergerie. Marès donnera prochainement les résultats obtenus pour les mêmes maux nourris sur les landes et les pâtures connues dans le midi is le nom de *Garrigues*.

Les expériences dont les conclusions sont données ci-dessous ont té sur trois lots d'antennaises de race Larzac, composés chacun de bêtes.

L'alimentation a duré du 13 janvier au 13 mars 1864 : un lot a reçu la luzerne, les deux autres ont été au régime d'un mélange de lu- rne et de marc de raisin, de feuilles de mûrier d'automne séchées à air et de marc de raisin.

Aliments et fumiers ont été pesés et analysés. Voici les conclusions l'auteur :

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 156.

1° Le rapport entre le poids de l'azote du fumier et celui des aliments consommés, a été, pour les trois lots :

Pour l'alimentation par la luzerne seule. : : 82,40 : 100
Pour l'alimentation par la luzerne et le marc de raisin : : 78,75 : 100
Pour l'alimentation par la feuille de mûrier et le marc de raisin. : : 89,50 : 100

La moyenne des trois expériences donne 83,55, coefficient qui exprime le rapport entre l'azote du fumier et celui des aliments pour des bêtes à laine nourries dans les conditions décrites plus haut.

2° Le fumier en poids produit par les bêtes à laine a varié suivant le volume et l'humidité des aliments qui composent leur nourriture Ainsi dans le cas actuel et dans les mêmes conditions de température et de repas, le rapport entre le poids du fumier et le poids de la nourriture solide a varié entre 70 et 125 centièmes, soit presque du simple au double.

3° Le poids du premier produit a été sensiblement proportionnel au poids de la matière sèche contenue dans les aliments. En effet, dans les trois lots, cette proportion a varié de 138 à 144 (141,25 en moyenne) de fumier pour 100 de nourriture sèche, malgré les différences considérables de composition que présentent les aliments consommés et les quantités d'eau très-variables absorbées par chaque lot. Dans des conditions d'alimentation analogues à celles des bêtes ovines dont il est ici question, on peut donc calculer la quantité de fumier que les bêtes à laine sont susceptibles de fournir, en connaissant seulement l'eau de composition de leurs aliments. Cette opération est toujours facile, puisqu'elle n'exige qu'une simple dessiccation.

4° Le poids du fumier recueilli a été proportionnel à la somme en poids de la nourriture solide et de l'eau consommée. Ce poids a varié de 40 à 50 p. $^0/_0$ de la nourriture et de l'eau réunies. Ce dernier résultat paraîtrait indiquer que la respiration et la transpiration cutanée, unie à la quantité de viande et de graisse formée par les bêtes à laine, ont consommé environ la moitié en poids des aliments solides et liquides ingérés.

5° Lorsqu'on nourrit les bêtes ovines avec des fourrages contenant, à l'état normal, de 14 à 16 p. $^0/_0$ d'eau, tels que la luzerne et le foin normal, le fumier produit par ces animaux excède, en poids, de 20 à 25 p. $^0/_0$ environ celui de la nourriture solide consommée.

Il est bien entendu que le poids des litières reste en dehors de ces données, et qu'il s'ajoute à celui des déjections ; que les résultats signalés

appliquent à des animaux nourris d'aliments solides dont la propor-
ion d'eau de composition n'est pas trop élevée, et qui ne sortent pas
e la bergerie. L'alimentation des bêtes à laine au moyen de four-
age vert, ou avec de fortes proportions de racines et de pulpes
queuses, pourrait peut-être modifier les coefficients auxquels l'au-
eur est arrivé.

Ce fait n'aurait rien de surprenant, car, dans les questions com-
lexes concernant l'entretien et la consommation du bétail, on sait
ue les rapports soit de l'expérience, soit de l'analyse et de l'observa-
ion, n'ont rien d'absolu et ne s'appliquent qu'aux cas analogues à
eux dont ils ont été déduits.

Néanmoins les rapports indiqués dans la première et la troisième
onclusion, exprimant, l'un la richesse de l'azote du fumier, l'autre
on poids relativement à la nourriture consommée, permettent, dans
n grand nombre de cas, d'apprécier assez exactement et à l'avance la
ualité et la quantité de l'engrais qu'on obtiendra par les bêtes à laine
n partant des aliments qu'on leur fera consommer. Bw.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Photographie sans bain d'argent, par **MM. SAYCE** et **BOLTON** (1).

MM. Sayce et Bolton, auteurs du procédé que nous allons décrire, ne sont pas, s'il nous en souvient bien, les premiers qui aient cherché à supprimer le bain d'argent, en incorporant l'azotate dans le collodion même, mais nous ne croyons pas que l'on ait encore publié une formule aussi simple et en même temps aussi complète que la leur. Nous n'avons pas essayé le procédé de MM. Sayce et Bolton; eux-mêmes, du reste, déclarent qu'il est imparfait, et sont en train de le modifier, et ils avouent ne pas savoir si leur collodion peut se conserver longtemps après sa préparation. Ils ne donnent donc aujourd'hui que les bases d'un nouveau procédé héliographique, plein d'avenir, mais encore incomplet et qui attend la sanction de l'expérience et du temps.

(1) *The British Journal of photography*, 9 septembre 1864.

Voici leur recette :

I. *Collodion.* —	Alcool	$15^{c.c},5$
	Bromure de cadmium ou d'ammonium	$0^{gr},194$
	Pyroxiline	$0^{gr},129$
	Ether	$15^{gr},5$

Le tout est filtré avec soin.

II. *Sensibilisation du collodion.* — Dans un flacon d'une capacité de $31^{cc},10$, rendu absolument imperméable à la lumière, on met $0^{gr},258$ d'azotate d'argent pulvérisé, que l'on dissout dans deux gouttes d'eau distillée, et on verse, en opérant à la lumière jaune, $31^{cc},10$ de collodion. La liqueur devient et reste laiteuse.

III. *Préparation de la glace.* — La fiole bien agitée pour rendre le mélange homogène, on collodionne la glace de la manière ordinaire, après en avoir verni les bords avec une solution de caoutchouc dans la benzine; dès que le col lodion a fait prise, on la plonge dans une cuvette d'eau, et lorsqu'elle a perdu toute apparence graisseuse, on la rince sous un robinet.

Après ce lavage, on verse sur la couche, la solution ordinaire de tannin à $1^{gr},070$ pour $31^{cc},10$; après une minute de contact, on laisse écouler le liquide, on essuie le dos de la glace avec un papier buvard et l'on sèche rapidement dans un four de cuisine.

IV. *Exposition.* — L'exposition paraît être actuellement de 20 à 30 secondes. Ce collodion sec est donc déjà plus rapide que ceux que nous employons jusqu'à présent, et les auteurs croient pouvoir en augmenter encore la sensibilité. Ils affirment que la plaque était très-propre après le développement et exempte de toute tache.

V. *Développement.* — On met la glace, la couche en dessus, dans une cuvette d'eau; quand elle est bien mouillée, on verse à la surface la solution suivante :

Eau	$31^{cc},10$.
Carbonate d'ammoniaque	$0^{gr},194$

à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide pyrogallique à $6^{gr},211$ pour $31^{cc},10$.

Le développement commence immédiatement; au bout de 1 à 2 minutes, l'image devient visible, lorsqu'on place une feuille de papier blanc sous la glace. On lave alors l'épreuve avec soin, et, pour neutraliser l'alcali, on la rince avec de l'acide acétique très-étendu. On renforce ensuite en employant les solutions suivantes :

Solution n° 1.

Acide pyrogallique	$0^{gr},097$
Acide citrique	$0^{gr},064$
Eau distillée	$31^{gr},10$

Solution n° 2.

Azotate d'argent	$1^{gr},940$
Eau distillée	$31^{cc},10$

On mélange 1 ou 2 gouttes de la solution n° 2 à $7^{cc},76$ environ de la solution n° 1.

Lorsque le cliché a atteint l'intensité voulue, on le lave et on le fixe dans une solution saturée d'hyposulfite de soude. On le termine alors comme un cliché ordinaire.

Développement sans renforcement, par **M. W. MAC-NICOL** (1).

Frappé des inconvénients que présente le renforcement pour ainsi dire obligatoire des clichés, l'auteur a cherché un bain révélateur, qui lui permît de supprimer en totalité, ou en partie, cette ennuyeuse et nuisible opération. Il croit avoir trouvé la solution de ce problème, et vient de publier une formule, dans laquelle il ajoute, aux agents habituellement employés, l'ammoniaque liquide et le sulfate de cuivre (vitriol bleu). Il obtient ainsi, sans peine, de magnifiques clichés, pleins de détails, propres et doux, réunissant, en un mot, toutes les qualités désirables. Le temps de pose est un peu diminué, et le renforcement rarement nécessaire, et, dans ce dernier cas, il l'est fort peu. Voici, du reste, la formule complète :

Eau	310^{cc}
Sulfate de fer	$7^{gr},76$
Sulfate de cuivre	$3^{gr},88$

On agite jusqu'à ce que les sels soient dissous, puis on ajoute :

Esprit de vin	$15^{cc},52$
Acide acét. cristallisable	$7^{gr},76$
Ammoniaque liquide	20 gouttes.

Agitez bien et filtrez.

On peut ne pas employer d'ammoniaque liquide, mais alors il faut

(1) *Photographic News*, t. VIII, p. 581.

remplacer le sulfate de protoxyde de fer par du sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Si le renforcement est nécessaire, l'auteur emploie le mélange suivant :

1re solution.

Eau distillée	31cc,10
Acide pyrogallique	0gr,258
Acide citrique	0gr,194

2e solution.

Eau distillée	62cc,20
Azotate d'argent	0gr,647
Acide acétique	2 gouttes.

On mélange au moment ces deux solutions, par quantités égales, et l'on s'en sert comme d'ordinaire.

M. Mac-Nicol fixe avec

Eau distillée	155cc,5
Cyanure de potassium	3gr,88

Nouveau procédé au collodion humide,
par M. WHARTON SIMPSON (1).

Laissons parler l'auteur :

« Notre but est d'utiliser les propriétés du tannin comme agent sensibilisateur, pour obtenir, par la voie humide, d'excellentes épreuves, et cela sans bain d'argent. Nous procédons comme il suit :

« En premier lieu, faites une solution alcoolique d'azotate d'argent. Le degré de concentration variera suivant la force de l'alcool; nous pensons que l'alcool rectifié ordinaire peut dissoudre environ 3 p. % d'azotate. Prenez alors de bon collodion bromo-ioduré, et assez de la solution d'argent pour convertir la totalité des sels contenus dans le collodion, en bromure et en iodure d'argent, mais sans mettre d'excès d'azotate. Plongez maintenant la glace dans un bain contenant 4,16 p. % de tannin. Après une ou deux minutes d'immersion dans ce bain, la glace est prête à être exposée; après quoi, lavant l'excès de tannin, on peut la développer, soit par le procédé alcalin, soit par la méthode ordinaire, par l'acide pyrogallique..... Le temps, que nous avons pu

(1) *Photographic News.*

onsacrer à nos expériences, a été fort restreint, et nous ne sommes as encore en mesure d'indiquer la formule qui donnera les meilleurs ésultats. »

ouvelle méthode pour l'essai des bains d'argent photographiques,
par M. le doct. H. VOGEL (1).

M. Vogel pense que la méthode de Gay-Lussac ne peut être recom-iandée aux photographes parce que le point de terminaison de l'o-ération est difficile à saisir, et parce qu'une petite quantité de ma-ère organique peut empêcher la précipitation de l'argent. Il préfère méthode suivante, qui se base sur le fait qu'en ajoutant de l'iodure potassium à un mélange d'amidon et d'acide nitrique contenant ès-peu d'acide azoteux (AzO^3), ce mélange devient bleu par la forma-on d'iodure d'amidon. Une seule goutte d'iodure de potassium pro-uit une coloration intense. L'auteur se sert de la burette de Mohr, visée en cinquièmes de centimètres cubes.

Faites une dissolution d'iodure de potassium, contenant 100 grammes ce sel dans 1023cc,4 de liquuide; 100 centimètres cubes de cette solu-n correspondent à 1 gramme d'azotate d'argent. L'acide azoteux produit en ajoutant quelques parcelles de sulfate de protoxyde de à l'acide azotique. Pour faire la solution d'amidon, on mélange une rtie d'amidon avec un peu d'eau froide et on y verse 100 parties au bouillante. On filtre à travers du coton, et on ajoute à 5 parties cette solution 1 partie d'azotate de potasse pur. L'amidon peut se nserver pendant deux mois.

On prend 1 centimètre cube de la solution d'argent, on y ajoute 1 à centimètres cubes d'acide azotique et 10 à 17 gouttes d'amidon, et y fait tomber la dissolution d'iodure de potassium (qui est dans la rette) jusqu'à ce que la couleur bleue subsiste, même après l'agita-n.

La quantité employée donne immédiatement la concentration de la lution d'argent. Si la solution d'iodure de potassium monte jusqu'à 5 dans la burette, la solution d'argent contient 3,5 p. $^0/_0$ d'azotate argent.

(1) *Bresl. Gew. Bl.* Nous devons cette communication et celles qui suivent à bligeance de M. Liesegang. TH.

Sur la fumigation à l'ammoniaque du papier sensible, par M. Ch. F HIMES (1).

L'auteur recommande aux photographes la fumigation à l'ammoniaque du papier albuminé sensible, parce que :

1° Le papier est plus sensible et qu'il n'est pas nécessaire alors faire de copies aussi foncées;

2° Il se vire plus facilement et donne des épreuves plus riches;

3° Il conserve son ton et son intensité dans le bain de fixage;

4° On peut employer un bain d'argent faible, à 6 p 0/0, qui même préférable au bain à 12 0/0;

5° La qualité de l'épreuve ne dépend plus autant de la qualité papier albuminé;

6° On peut se servir de négatifs très-faibles.

M. Himes revient encore sur sa méthode de conservation du bain d'or (ajouter, après l'emploi, un peu d'acide chlorhydrique); il dit que quelques photographes n'ont pas eu de bons résultats parce qu'ils ont ajouté trop d'acide, et naturellement aussi, de grandes quantités de carbonate de soude. Dans ce cas il se forme une quantité considérable de chlorure de sodium dans le bain, qui attaque les épreuves.

Il ne faut employer l'acide que par gouttes.

Fixage au chlorure de sodium, par M. MENDE (2).

Le procédé de tirage aux sels d'urane ne promet pas à l'auteur beaucoup de viabilité, parce qu'on s'y sert de l'hyposulfite de soude ou d'un sulfocyanure. Il pense que la petite quantité de chlorure d'argent que ces épreuves contiennent avant le fixage devrait se dissoudre dans une dissolution forte de chlorure de sodium; et quelques essais lui ont démontré que les épreuves fixées ainsi ne sont pas changées par le soleil.

L'auteur appuie la proposition de M. Liesegang, de plonger chaque épreuve sur papier dans une dissolution de caoutchouc dans la benzine, parce qu'il croit que c'est avant tout à l'humidité qu'il faut attribuer les changements des épreuves positives.

Pour précipiter l'argent des vieux bains d'hyposulfite, M. le professeur Schwartz propose l'emploi de la poudre de zinc, qui opère la ré-

(1) *Photogr. Arch.*
(2) *Photogr. Arch.*

on rapidement par sa grande surface métallique. Un excès ne pas, parce qu'on peut le dissoudre par l'acide sulfurique dilué.

Procédé sec au thé, par M. le doct. KAISER (1).

les bouillir 4 grammes de thé Congo avec 100 centimètres cubes et 100 centimètres cubes d'alcool absolu; ajoutez encore 200 nètres cubes d'eau distillée. La solution se conserve longtemps. de l'employer, on ajoute à chaque 60 centimètres cubes 4 à 5 :s d'une solution concentrée de bicarbonate de soude.

: glace est préparée au collodion, plongée au bain d'argent, la- couverte de ce thé; on fait sécher. Avant de développer, on en- es bords avec une dissolution concentrée d'asphalte dans la ben- On développe au bicarbonate de soude et à l'acide pyrogallique, :s les indications de Sutton.

ıs avons préparé quelques glaces au thé, et quelques autres au ı, avec le même collodion. Chaque procédé nous a fourni de bons ifs, avec le même temps de pose, 25 secondes dans l'atelier vitré.

lification du procédé de Swan, par M. GERLACH, d'Erlangen (2).

ıs le procédé de Swan, de l'encre de Chine est mélangée à la gé- . M. le professeur Gerlach a trouvé qu'au lieu de cette matière ıble on peut se servir de sels solubles, par exemple du carminate noniaque, des couleurs d'aniline, etc. Il a présenté à l'Académie :iences de Berlin une série de photographies exécutées avec ces urs, pour imiter les couleurs des objets microscopiques repré- es par les photographies agrandies.

Application du collodion à l'analyse spectrale, par M. le doct. SCHWARZ (3).

pyroxyle de papier (obtenu en traitant le papier pelure comme ›ton) peut s'employer à la production de la lumière colorée en ›régnant de chlorate de baryte, de chlorate de potasse, des ni- s de strontiane, de cuivre, etc. Si on brûle du papier ainsi pré- en avant du diaphragme du spectroscope, on voit les raies carac- :iques très-brillantes.

Photogr. Arch.
Photogr. Arch,
Bresl. Gew. Bl.

Procédé aux sels d'uranium, par **M. TUNNY** (1).

M. Tunny a obtenu des épreuves très-vigoureuses avec un mélange d'azotate d'uranium et de chlorure d'or, ainsi qu'avec un mélange d'azotate d'uranium et d'azotate d'argent. Ces épreuves, d'après l'auteur, sont peut être aussi bonnes que celles qu'on obtient avec le phosphate d'argent ammoniacal. On peut aussi obtenir des épreuves très-vigoureuses au moyen du collodion; cependant celui-ci n'est pas très-sensible. Voici les proportions indiquées par M. Tunny :

Alcool saturé d'azotate d'uranium	$48^{cc},2$
Ether	$48^{cc},2$
Chlorure d'or ou azotate d'argent	$0^{gr},711$
Pyroxyline	$1^{gr},422$

Le collodion ainsi préparé est étendu sur le papier; celui-ci, séché ensuite dans l'obscurité, est prêt pour l'impression.

L'épreuve, après exposition, est fixée au moyen d'eau légèrement acidulée, soit par l'acide azotique, soit par l'acide oxalique.

Le phosphate d'argent, dissous dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque et ensuite ajouté au collodion normal, produit un collodion sensible.

Voici les proportions :

Collodion normal	$11^{cc},64$
Solution de phosphate d'argent ammoniacal	$1^{cc},422$

(1) *The Humphrey's Journal.* Janvier 1865.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 AVRIL 1865.

Présidence de M. Pasteur.

MM. DEMONCHY et GRANGER sont nommés membres résidents; MM. Alvaro REYNOSO, professeur de chimie à la Havane, et JOULIN, commissaire des poudres au Ripault (Indre-et-Loire), sont nommés membres non résidents.

M. LE BLANC communique la première partie d'un mémoire sur les potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par M. JOULIN.

M. SEMENOFF continue l'exposé de ses considérations sur les volumes atomiques.

M. TERREIL fait une réclamation, au nom de M. Octave DU MESNIL, sur un article de M. BARRESWIL relatif à l'hygiène des ouvriers en verre-mousseline; à l'appui de cette réclamation, M. TERREIL offre une brochure de M. DU MESNIL.

M. Camille SAINT-PIERRE expose ses opinions sur la respiration fondées sur l'analyse des gaz du sang.

M. FRIEDEL présente, au nom de M. PETTERUTI, un mémoire sur la lumière du phosphore.

M. FRIEDEL annonce ensuite que M. WURTZ est parvenu à produire d'une manière très-facile l'amylène ou un isomère de ce corps, par l'action du sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'allyle. M WURTZ se propose d'employer pour la synthèse de divers hydrocarbures de la série C^nH^{2n}, cette réaction à l'aide de laquelle il a obtenu antérieurement les radicaux alcooliques mixtes.

M. FRIEDEL expose à la Société un travail de M. SAYTZEFF, sur l'action de l'éther monochloracétique sur le cyanate de potasse, et la production d'un nouvel acide, l'acide *oxéthylglycolylallophanique*. Il

rend compte ensuite des expériences de M. HARNITZ-HARNITZKY; c chimiste a obtenu l'acide *caproïque* en faisant réagir l'oxychlorure d carbone sur les vapeurs d'hydrure d'amyle. M. Friedel annonce enfi qu'il a lui-même réalisé une synthèse nouvelle de l'*acétone* par l réaction du chloracétène sur l'alcool méthylique sodé.

La correspondance imprimée comprend les brochures suivantes :

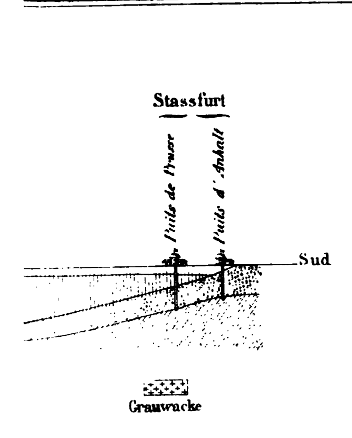
Examen chimique de quelques liquides pathologiques, par M. Camille SAINT-PIERRE.

Recherches expérimentales sur les causes de la coloration rouge des tissu enflammés, par MM. A. ESTOR et Camille SAINT-PIERRE.

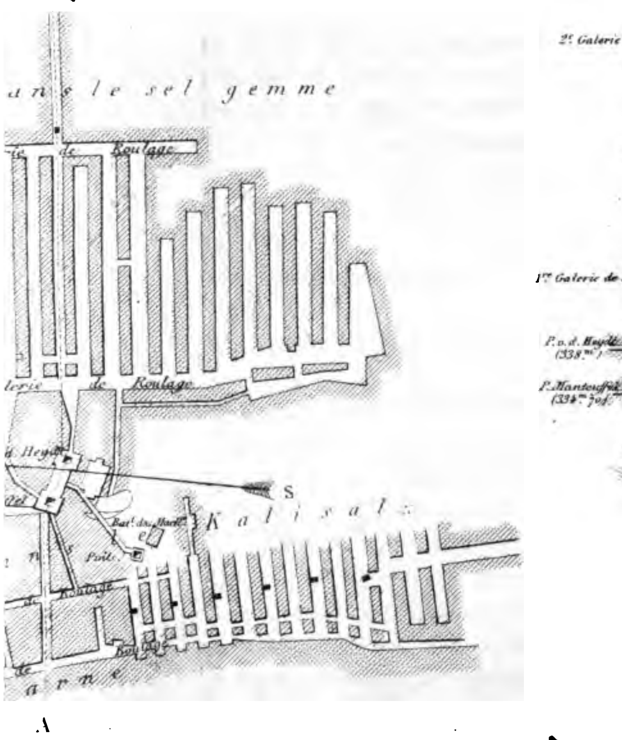
Expériences propres à faire connaître le moment où fonctionne la rate par les mêmes.

Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux et spéciale ment au dosage des gaz du sang, par MM. Camille SAINT-PIERRE e A. ESTOR.

M. le président annonce que, dans une séance extraordinaire e publique qui aura lieu le vendredi 5 mai, M. DESCLOIZEAUX, maître d conférences à l'Ecole normale, fera une leçon sur quelques *propriét optiques des cristaux.*



la Mine royale de Stassfurt



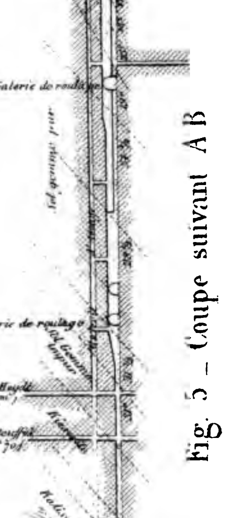


Fig. 5 _ Coupe suivant AB

rend compte ensuite des expériences de M. Habnitz-Harnitzky; c chimiste a obtenu l'acide *caproïque* en faisant réagir l'oxychlorure d carbone sur les vapeurs d'hydrure d'amyle. M. Friedel annonce enfi qu'il a lui-même réalisé une synthèse nouvelle de l'*acétone* par l réaction du chloracétène sur l'alcool méthylique sodé.

La correspondance imprimée comprend les brochures suivantes :

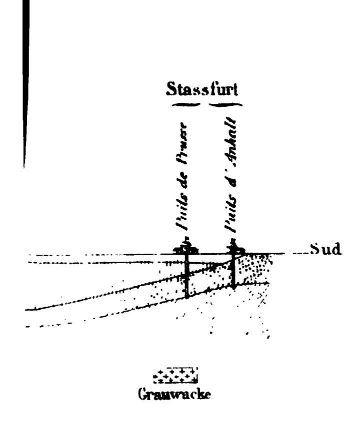
Examen chimique de quelques liquides pathologiques, par M. Camill Saint-Pierre.

Recherches expérimentales sur les causes de la coloration rouge des tissu enflammés, par MM. A. Estor et Camille Saint-Pierre.

Expériences propres à faire connaître le moment où fonctionne la rate, par les mêmes.

Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux et spéciale ment au dosage des gaz du sang, par MM. Camille Saint-Pierre e A. Estor.

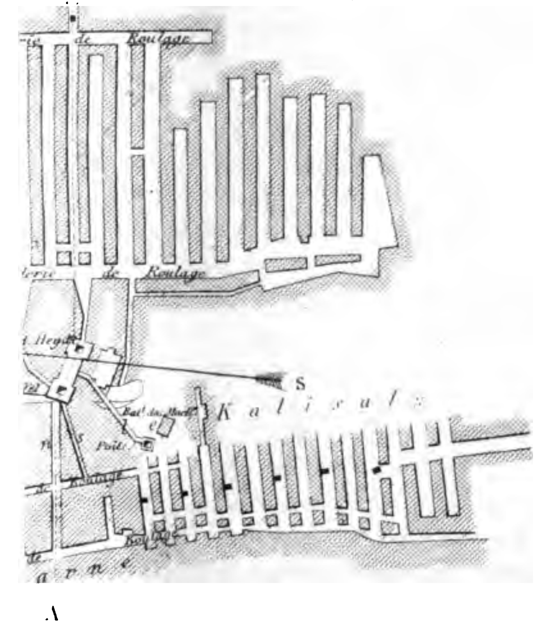
M. le président annonce que, dans une séance extraordinaire et publique qui aura lieu le vendredi 5 mai, M. Descloizeaux, maître de conférences à l'Ecole normale, fera une leçon sur quelques *propriétés optiques des cristaux.*



la Mine royale de Stassfurt

B

a n ... le sel gemme



2e Galerie de roulage

Sel gemme pur

1re Galerie de roulage

P. v. d. Heydt (338m)

P. Manteuffel (336m 70)

Kalisalz

Fig. 5 _ Coupe suivant AB



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par **M. L. JOULIN** commissaire des poudres et salpêtres (1).

— Première partie. —

I

LES MINES DE SEL GEMME DE STASSFURT.

1. — *Conditions géologiques du gisement salin.*

L'Allemagne est partagée par les montagnes du Thuringerwald et l'Erzgebirge en deux grandes régions naturelles, la Haute et la sse-Allemagne. Cette dernière région se compose de deux parties tinctes, qui sont : au nord, les plaines du Brandebourg et du Hano-; au midi, un pays accidenté compris entre les montagnes dont nous nons de parler, et divisé à son tour par le Harz en deux bassins se-ndaires : le bassin de *Thuringe*, arrosé par la Saale, affluent de lbe, et celui de *Magdebourg-Halberstadt*. (*Pl.* I, *fig.* 1.)

Ces bassins renferment des dépôts de grès bigarré ; dans le bassin de uringe, le grès bigarré supporte des assises de *Muschelkalk* et de uper; dans celui de Magdebourg-Halberstadt, le terrain *triasique* est outre recouvert de formations moins anciennes et d'alluvions dilu-ennes. Les nombreuses sources salées et les monticules de gypse ou anhydrite, que l'on observe dans toute la contrée, avaient depuis ngtemps fait considérer ces bassins comme renfermant de riches nas salins ; aussi lorsque l'industrie moderne a exigé une plus grande oduction de sel, on songea à y rechercher le sel gemme.

Quelques sondages entrepris à l'extrémité Est du bassin de Thuringe, *Markranstadt*, à *Koetschau*, à *Dürrenberg*, n'amenèrent aucune dé-uverte; mais, sur d'autres points, à *Schoenebeck*, *Stassfurt*, *Erfurt*, *tern*, etc., on rencontra le sel gemme au milieu de diverses forma-ns. Ces recherches, dont les résultats sont consignés dans le tableau ivant, ont permis aussi de tracer la coupe du bassin de Magdebourg-lberstadt. (*Pl.* I, *fig.* 2.)

1) Le fascicule de mars 1865 de la Société d'encouragement pour l'industrie ionale, publié au commencement de mai, contient la première partie d'un moire de M. Fuchs, ingénieur des mines, sur *les gisements de chlorure de tassium de Stassfurt-Anhalt*.

e mémoire que nous insérons aujourd'hui a été rédigé à la suite d'une mission e M. Joulin a remplie, en juillet 1864, aux exploitations salifères de Stassfurt;

(La suite de la note à la page 325.)

	Bassin de Magdebourg-Halberstadt									Bassin de Thuringe				
	Schöningen.	Schönbeck					Stassfurt		Stotternheim.	Buffleben.	Erfurt.	Heinrichshall.	Artern.
		N° 8	N° 5	N° 6	N° 4	N° 3	Prusse	Anhalt					
Haut. au-dessus du niveau de la mer.	m. 97.65	m. 52.28					m. 68.51	m. 73.16	m. 166.68	m. 283.03	m. 185.38	?	m. 136.40
Alluvions anciennes	m. »	m. 62.00	m. 11.47	m. 9.30	m. 7 75	m. 9.30	m. 8.37	m. 6.20	m. 16.20	m. 4.65	m. 13.33	m. »	m. 103.85
Keuper	163.99	»	»	»	65.41	134.85	»	»	186.00	38.75	201.19	»	»
Muschelkalk	186.00	»	51.46	271.87	330.77	336.97	»	»	119.35	117.80	116.87	»	»
Gypse, argile rouge et marne	»	»	»	»	»	»	»	»	52.39	48.98	»	»	»
Grès bigarré	121.52	248.00	395.87	146.43	116.87	65.72	178.56	»	»	»	»	51.46	77.19
Gypse avec anhydrite et marne	»	»	»	»	»	»	66.08	142.60	»	»	»	44.33	60.45
Zechstein	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	64.17
Prof. jusqu'à la couche de sel gemme.	471.51	310.00	458.80	427.80	520.80	546.84	252.96	148.80	363.94	210.18	331.39	95.79	305.66
Le sel gemme se rencontre dans le	Grès bigarré								Muschelkalk			Zechstein	

Dans la plupart de ces localités, la sonde ne pénétra qu'à une faible rofondeur dans le sel, et l'on se borna à retirer l'eau salée qui fut tilisée dans des salines; sur deux points seulement, à *Stassfurt* et à *rfurt*, le premier dans le bassin de Magdebourg-Halbertstadt, le euxième dans le bassin de Thuringe, des puits furent creusés pour extraction du sel gemme.

Le duché d'Anhalt, enclave de la Prusse, est limité au nord par une ivière, appelée la Bode, qui prend sa source dans le Harz et se jette lans la Saale (*Pl.* I, *fig.* 1); la frontière des deux pays suit la rive droite le la rivière, mais elle s'en écarte en quelques points, notamment à *Stassfurt*, petite ville de la Saxe prussienne, qui se trouve au midi complétement entourée du territoire anhaltais (*Pl.* I, *fig.* 1). Une source salée jaillissant au milieu de la ville, la désignait tout naturellement pour l'établissement de l'un des sondages que le gouvernement prussien voulait faire.

Le trou de sonde, commencé en 1839, rencontra le sel à une profondeur de 300 mètres, à partir de laquelle on traversa une couche puissante de sel où l'on s'arrêta, en 1851, à une profondeur totale de 1851 pieds (580 mètres) sans avoir obtenu le percé. Depuis cette époque, trois puits ont été creusés à Stassfurt, deux en Prusse et un en Anhalt, et ils ont fait connaître, d'une manière plus exacte, la composition du terrain :

	Puits de Prusse.	Puits d'Anhalt.
Terrain d'alluvion	8m,45	6m,26
Argile feuilletée rouge avec bancs de grès à grains fins, *Roggenstein* et calcaire gris compacte	180m,28	»
Gypse et anhydrite	60m,09	116m,74
Argile salifère, marnes bitumineuses, anhydrite, et quantité croissante de sel gemme	6m,57	26m,23
Sels stériles ou *abraumsalze* avec une série de couches de sels déliquescents consistant principalement en sels de magnésie et de potasse	49m,45	43m,82
Sel gemme pur avec cordons d'anhydrite	28m,79	25m,04
Profondeur du sol de l'exploitation	333m,63	218m,09

le manuscrit nous est parvenu il y a un mois environ et n'a pu être présenté que dans la séance du 28 avril, la Société ne s'étant pas réunie le vendredi saint.

M. Joulin ayant remis depuis deux mois à la commision des annales de physique et de chimie, la traduction d'un long travail de M. Bischof, directeur de la mine prussienne, sur les conditions géologiques du gisement salin, sa composition et sa formation, n'a cru devoir mentionner ici que ce qui est indispensable pour saisir l'importance industrielle de la découverte de Stassfurt, qu'il avait principalement pour mission d'étudier, et renvoie pour une étude plus complète, au point de vue géologique, à cette traduction qui ne peut tarder à paraître. (*Rédact.*)

De nouvelles indications données par les travaux de mine ont montré que la direction du gisement de Stassfurt fait un angle de 172° avec la ligne N. S., que son inclinaison est de 30° au puits de Prusse, de 45° au puits d'Anhalt, et plonge vers l'ouest-sud-ouest, et qu'il existe un plissement de la couche entre les deux puits. (*Pl.* I, *fig.* 3.) Quant à l'étendue du gisement, nous nous contenterons de dire que Stassfurt appartient au bassin particulier situé au sud de l'*Egeln*, qui occupe une superficie de 1300 kilomètres carrés, et que rien jusqu'ici n'empêche d'admettre que le gisement salin règne au-dessous de tout le bassin, et possède ainsi une surface en rapport avec sa puissance.

2. — *Composition du gisement salin.*

La portion du gisement explorée par les travaux de la mine de Prusse a une épaisseur de 187 mètres, et peut se diviser en 4 parties principales caractérisées par différents sels. Cependant, il est bon de dire que ces étages ne sont pas nettement séparés, et que la composition des trois derniers varie du mur au toit. (*Pl.* I, *fig.* 3.)

Premier étage : *Région de l'Anhydrite*, 107 mètres d'épaisseur. — Cette région se compose de bancs de sel gemme pur de $0^m,09$ en moyenne, qui alternent avec des cordons d'*anhydrite* de $0^m,006$, colorés en gris par des substances bitumineuses et formés de petites aiguilles cristallines d'anhydrite entremêlées de sel marin.

Deuxième étage : *Région de la Polyhalite*, $31^m,50$ d'épaisseur. — Cet étage présente le même caractère que le précédent, avec cette différence que les cordons d'anhydrite sont remplacés par des cordons plus épais, $0^m,03$ en moyenne, d'une *polyhalite* répondant à la formule

$$2(CaO,SO^3) + MgO,SO^3 + KO,SO^3 + 2HO.$$

On commence également à trouver au milieu du sel gemme de petites quantités de chlorures de potassium et de magnésium.

Troisième étage : *Région de la Kiesérite*, 28 mètres d'épaisseur. — La *kiesérite*, qui donne son nom à cette région, est un sel blanc d'une densité de 2,157, composé de

Sulfate de magnésie	85,1
Eau	12,9

et qui a, par conséquent, pour formule $MgO,SO^3 + HO$.

100 parties d'eau dissolvent 40 parties de kiesérite à la température de 18° centigrades. Ce sel se présente en bancs de $0^m,025$ à $0^m,30$, qui alternent avec du sel gemme et du chlorure double de potassium et de

magnésium; l'épaisseur de ces bancs va en augmentant à mesure que l'on s'avance vers la partie supérieure, de sorte que l'étage se subdivise en deux parties : la région de la Kiesérite pauvre, et celle de la Kiesérite riche.

Les nombres qui suivent représentent assez bien la composition moyenne de la couche :

Sel marin	65
Kiesérite	17
Chlorure double de potassium et de magnésium	16
Anhydrite	2

Quatrième étage : *Région de la Carnallite*, 20^{m},50 d'épaisseur. — L'étage supérieur est caractérisé par de grandes quantités d'un minéral appelé *carnallite*, qui contient

Chlorure de potassium	26,76
Chlorure de magnésium	34,50
Eau	38,74

et dont la formule est KCl + 2 MgCl + 2HO; ce sel, d'une densité de 1,618, est ordinairement coloré en rouge par des écailles de fer spéculaire. Les couches de carnallite, plus épaisses vers le toit, sont séparées par des bancs de sel gemme et de kiesérite; on peut prendre les chiffres suivants pour la composition de cette région :

Carnallite	55
Sel marin	25
Kiesérite	16
Chlorure de magnésium hydraté	4

On rencontre en outre quelques minces cordons de *Tachydrite* CaCl + 2MgCl + 2HO, de la *Sylvine* ou chlorure de potassium pur, et des tubérosités de *Boracite* 3MgO, $4BoO^3$, qui renferment souvent des rognons de carnallite ou de tachydrite. Tous les sels de cette dernière région sont très-déliquescents.

En parcourant les galeries à travers bancs de la mine de Prusse, on est frappé de l'allure régulière de toutes les couches du gisement, et comme les différents sels sont superposés dans l'ordre de leur solubitité et groupés suivant leurs affinités chimiques, on ne peut douter que l'on ne soit au milieu d'une masse saline, autrefois dissoute dans l'eau, et qui s'est lentement desséchée. La puissance du gisement suffit pour écarter l'idée que ces sels formaient la salure d'une ancienne mer, et il faut admettre que les eaux du lac de Stassfurt se renouvelaient sans cesse, soit par les produits de la dissolution de formations salines voisines, soit par les eaux de l'océan qui ont recouvert les plaines

de la basse Allemagne jusqu'à l'apparition du terrain parisien. Quoi qu'il en soit, il se produisait chaque année dans cette mer intérieure une évaporation suivie de dépôts salins semblables à ceux qui se font aujourd'hui dans certains lacs salés de la steppe de Kirghis. Aussi longtemps que les eaux n'étaient pas saturées, le sulfate de chaux se déposait, et quand la saturation était atteinte, la précipitation du sel marin commençait; c'est ce qui explique l'alternance des cordons de sulfate de chaux et des bancs de sel gemme, qui représentent deux à deux les produits de l'évaporation d'une même année. Lorsque les affluents du lac de Stassfurt vinrent à tarir, les eaux, en continuant à s'évaporer, prirent de plus en plus le caractère de nos eaux-mères actuelles : les sels déliquescents commencèrent à se déposer avec le sel marin, et le sulfate de chaux en se combinant avec les sulfates de magnésie et de potasse, se transforma en polyhalite; puis le sulfate de magnésie, qui était, avec le chlorure de sodium, le moins soluble des sels restant en dissolution, se déposa et forma le troisième étage du gisement; les sels déliquescents, chlorures de potassium et de magnésium, dominèrent enfin dans les eaux-mères, et leur précipitation à l'état de carnallite, termina le dépôt salin.

Un fait semble cependant en contradiction avec cette explication : le dépôt a dû se faire à une température inférieure à 50° centigr., car on n'y rencontre pas le sulfate de soude, qui, à une température plus élevée, se serait précipité d'une dissolution de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium; et dans de pareilles conditions, le sulfate de chaux et le sulfate de magnésie se déposent à l'état de *Gypse* ($CaO,SO^3 + 2HO$) et de *Bittersalz* ($MgO,SO^3 + 7HO$), et non à l'état d'*Anhydrite* (CaO,SO^3) et de *Kiesérite* ($MgO,SO^3 + HO$). Pour passer à ce dernier état, le gypse et l'anhydrite ont besoin d'une température d'au moins 100° centigr., et comme la carnallite commence à perdre son eau à 128° centigr., la tachydrite à 160° centigr., on est amené à penser qu'après la formation du gisement, et probablement lors des soulèvements qui suivirent l'époque triassique, il s'est produit dans le dépôt une température de 100 à 120° centigr., qui a amené les sulfates de chaux et de magnésie à l'état où nous les trouvons aujourd'hui. Ajoutons toutefois que la pression et le temps, qui ont joué un grand rôle dans les phénomènes géologiques, ont pu également exercer une influence sur l'état d'hydratation de ces sels.

La sylvine et la tachydrite, qui ne se précipitent pas de dissolutions semblables à celles qui ont formé le dépôt proviennent sans doute de modifications ultérieures et secondaires des combinaisons pri-

tives du dépôt. Quant à la boracite, la forme globuleuse sous
uelle elle se présente fait présumer qu'après la formation du gise-
nt, des vapeurs riches en acide borique sortirent des profondeurs de
terre, comme à Vulcano et en Toscane, traversèrent les fissures du
pôt, et ne s'arrêtèrent qu'en rencontrant le chlorure de magnésium,
'elles pouvaient décomposer (1).

Quelles sont les limites de cette couche de sels déliquescents rencon-
e au puits de Prusse et retrouvée en Anhalt? Des sondages entre-
s autour de Stassfurt pourraient seuls le dire, mais ils sont à faire.
sait cependant, d'après l'analyse des eaux retirées des trous de
ide de Schoenebeck que cette couche n'existe pas en ce point, ce qui
nifie simplement qu'à l'époque où se fit l'évaporation des dernières
ux-mères, le niveau du dépôt était plus élevé à Schoenebeck qu'à
ssfurt, où les eaux se rassemblèrent. Quelque incertitude du reste
i subsiste sur l'étendue de la couche supérieure des sels de potasse
de magnésie, on peut dire, au point où sont poussés les travaux de
ine, qu'elle est d'une richesse inépuisable.

3. — *Exploitation du gisement salin.*

Le gouvernement prussien fut conduit par l'insuffisance de ses
lines à ouvrir une mine de sel gemme à Stassfurt. De 1851 à 1856,
creusa deux puits de 335 mètres de profondeur, qui aboutissent dans
région du sel impur (*Pl.* I, *fig.* 3 et 5); le puits Manteuffel devait ser-
r à l'extraction des minéraux, le puits v. d. Heydt, à l'épuisement des
ux, l'aérage et la descente des ouvriers. L'extraction du sel gemme
mmença en 1857, mais ce ne fut qu'en 1859 que l'on reconnut toute
valeur de la couche supérieure de *Kalisalz,* qui fut exploitée aussitôt.
1858, le gouvernement d'Anhalt avait commencé, à 1200 mètres
s puits prussiens, le creusement d'un puits destiné à l'extraction du
l nécessaire aux besoins du duché (150,000 kil. environ par an); l'ex-
oitation du sel gemme y est restée très-faible, mais celle du Kalisalz,
ii date de la fin de 1862, a pris un grand développement. Il y a donc
Stassfurt deux mines où l'on exploite le sel gemme et le kalisalz;
ant à la région intermédiaire de la kiesérite, elle est encore intacte.
A la mine de Prusse (*Pl.* I, *fig.* 4 et 5), une galerie à travers bancs
rt du puits v. d. Heydt, et va rejoindre, à l'est, le sel gemme (dans
uel elle pénètre de 250 mètres) et à l'ouest, le kalisalz. Dans le sel

1) Les considérations qui précèdent ont été empruntées à un excellent travail
M. Bischof, directeur de la mine prussienne, a publié au mois de décembre
nier sur les *mines de sel de Stassfurt.* (*L'auteur.*)

gemme, deux galeries de direction, ouvertes l'une à 38 mètres, l'autre à 125 mètres du puits, servent au roulage des minéraux; le massif compris entre elles est découpé par de grandes chambres d'abattage ayant 25 mètres de largeur et 8 mètres de hauteur, entre lesquelles on laisse des piliers de 12 mètres. Dans le kalisalz, on a ouvert à 31 mètres du toit du gisement, dans le mur de la couche exploitable de kalisalz, une galerie de roulage qui s'étend à 300 mètres de chaque côté du puits; les tailles sont poussées du mur au toit sur une largeur et une hauteur communes de $8^m,50$, et l'on réserve des piliers de 6 mètres d'épaisseur. Tous les travaux sont aérés à l'aide d'un deuxième étage de galeries, qui communique, d'une part, avec l'exploitation et, de l'autre, avec le puits v. d. Heydt. En Anhalt, la mère galerie du kalisalz a été pratiquée dans le toit de la couche exploitable, et les tailles, qui vont du toit au mur, sont plus longues qu'en Prusse, parce que la couche est plus épaisse, mais aussi moins homogène (1).

Les sels sont abattus à la poudre et débités au pic. Le kalisalz subit un triage dans la mine, mais on ne le débarrasse pas entièrement du sel marin et de la kiesérite, et les sels bruts livrés au commerce ne contiennent que 66 p. % en moyenne de carnallite, soit 16 à 17 p. % de chlorure de potassium. Le sel gemme et le kalisalz sont vendus soit en morceaux, soit après avoir subi la préparation mécanique de la trituration dans des moulins ayant la forme des moulins à café ordinaires. Le prix de revient des 100 kilogrammes de sels en morceaux varie à la mine de Prusse de $0^{fr},50$ à $0^{fr},60$ pour le sel gemme, et de $0^{fr},66$ à $0^{fr},75$ pour le kalisalz; ces prix doivent être augmentés de $0^{fr},20$ environ pour les sels moulus.

Au mois de juillet dernier, l'extraction journalière était au puits de Prusse de 500,000 kilogrammes, dont 300,000 de kalisalz, et au puits d'Anhalt de 300,000 kilogrammes de kalisalz. En Prusse, l'extraction pourrait être portée à 1,000,000 de kilogrammes avec les machines ac-

(1) On peut maintenant estimer la quantité de carnallite dont les travaux d'exploitation ont révélé l'existence. L'extrémité ouest de la galerie (à travers bancs) de Prusse est à 1,500 mètres de l'extrémité Est de celle d'Anhalt; d'autre part, les galeries de direction sont poussées dans le kalisalz de Prusse à 300 mètres de chaque côté des puits; on peut conclure que le kalisalz s'étend sur une surface d'au moins $1,500 \times 600 = 900,000$ mètres carrés. D'après la composition moyenne de l'étage supérieur, l'épaisseur de la couche de carnallite proprement dite est de 11 mètres; le volume de la carnallite explorée serait donc de 9,900,000 mètres cubes, et son poids de $9,900,000 \times 1,600 = 156,800,000$ tonnes métriques, soit à 16 p. %, environ 25,000,000 tonnes métriques de chlorure de potassium. Au point où sont poussés les travaux de mine, les ingénieurs prussiens pensent que l'on peut encore cheminer fort loin dans les galeries de direction, et l'on ne saurait être taxé d'exagération en disant que la couche de kalisalz est inépuisable.

tuelles, et à 2,000,000 par l'adjonction de nouvelles machines; en Anhalt, on pourrait extraire 800,000 kilogrammes; les moyens d'extraction actuels répondent donc à une exploitation journalière de 1,500,000 kil. de kalisalz, soit à une production de 225,000 kilogrammes de chlorure de potassium.

Voici les chiffres de l'extraction du sel gemme au puits de Prusse depuis le commencement de l'exploitation :

1856	1857	1858	1859	1860
kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
241,850	557,300	6,579,750	16,927,950	25,217,950

1861	1862		1863 et 1864
kil.	kil.		kil.
37,449,500	43,426,250	Moyenne	42,465,000

Le sel extrait dans les deux dernières années a reçu les usages suivants :

Economie domestique	4,755,000 kil.
Nourriture des bestiaux	9,765,000
Fabriques chimiques	27,945,000

Les quantités de kalisalz extraites jusqu'ici des deux mines sont réunies dans le tableau qui suit :

	1859	1860	1861	1862	1863	1864
	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Puits de Prusse	21,500	280,000	2,311,000	19,609,500	41,899,000	57,127,000
Puits d'Anhalt	»	»	»	»	30,000,000	58,327,000
Total de l'extract.	21,500	280,000	2,311,000	19,609,500	71,899,000	115,454,750

Toutes ces quantités, à l'exception de quelques milliers de kilos vendus chaque année aux agriculteurs, ont été livrées aux fabriques qui en retirent le chlorure de potassium, et l'on peut déjà juger de l'extension qu'a prise cette industrie depuis quatre ans.

IV. *Prix de vente des sels.*

Les gouvernements de Prusse et d'Anhalt se sont engagés dès le principe à vendre les produits de leurs usines aux mêmes prix. En Prusse comme en France, le sel destiné à l'agriculture et aux fabriques est exempt de tout droit, et le prix de vente du sel gemme de Stassfurt est seulement un peu plus élevé que le prix de revient; mais pour le kalisalz, destiné également aux fabriques, les administrations royales et ducales ont eu jusqu'ici une autre manière de voir, ne connaissant tout d'abord ni la richesse du gisement, ni l'influence

que les potasses de Stassfurt exerceraient sur les marchés étrangers, elles ont maintenu le prix des matières premières très-élevé pour forcer les industriels à une fabrication économique, et pour protéger l'industrie naissante contre les dangers qu'une grande concurrence et un accroissement trop rapide pouvaient entraîner. Cependant l'industrie de Stassfurt a pris en trois ans un développement tel que les administrations se sont décidées, en 1864 et 1865, à diminuer les prix du kalisalz qui avaient été en s'élevant jusqu'en 1863.

Les prix du sel gemme avaient été fixés, pour 1864, à :

Sel gemme en morceaux les 100 kil.		$0^{fr},62$
— moulu	—	$0^{fr},75$
Sel pour les bestiaux	—	$2^{fr},00$
— en pains desséché	—	$2^{fr},87$

Le kalisalz, depuis le commencement de l'extraction au puits de Prusse, a été vendu aux prix suivants :

	1860	1861	1862	1863	1864	Depuis le 1er mars 1865
	—	—	—	—	—	—
	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.
Kalisalz en morceaux	1,52	1,69	2,06	2,31	2,06	1,62
— moulu	1,72	1,97	2,27	2,47	2,27	1,82

On voit que le kalisalz se vend encore une fois et demie plus cher que le prix de revient et que le bénéfice est de 1 franc environ par 100 kilogrammes. En 1864, les prix étaient trois fois plus élevés que le prix de revient, et le bénéfice de $1^{fr},50$ par 100 kilogrammes, de sorte que les 115 millions de kilos livrés aux fabriques ont rapporté plus de 1,500,000 francs aux deux gouvernements.

Les chiffres contenus dans le dernier tableau montrent clairement quelles sont les tendances de l'administration prussienne, et nous pensons que le développement futur de l'industrie de Stassfurt amènera une nouvelle diminution du prix de vente des sels bruts.

(*La suite au prochain numéro.*)

Sur la loi des volumes dans les doubles décompositions chimiques,
par **M. A. SEMENOFF**, de l'Université de Moscou.

Il y a cinquante ans, Berzelius a établi la loi des proportions définies pour les combinaisons des corps entre eux ; il a démontré que le poids atomique d'un corps composé est égal à la somme des poids atomiques des éléments simples qui lui ont donné naissance, et il a déduit de là, comme conséquence nécessaire, que la somme des poids atomiques des corps réagissants est toujours égale à la somme des poids atomiques

des corps formés. Il a proposé d'exprimer les réactions par des équations entre les nombres, ou mieux, entre les symboles qui représentent les poids atomiques.

La valeur essentielle de ces équations chimiques, abstraction faite de toute spéculation sur la constitution intime et sur le groupement moléculaire des corps, consiste à établir une relation simple entre les quantités pondérales des corps qui entrent en réaction.

En 1808, Gay-Lussac a formulé la loi suivant laquelle les gaz se combinent ; il a fait voir qu'il existe un rapport simple non-seulement entre les volumes des gaz réagissants, mais encore entre chacun de ces volumes et celui qu'occupe la combinaison formée à l'état gazeux. Il démontre enfin que, dans la combinaison de deux gaz, il y a tantôt condensation, tantôt addition pure et simple des volumes gazeux. Cette loi a rendu d'immenses services à la science, puisqu'elle donne un moyen simple de déterminer le volume de la molécule gazeuse.

Mais il est une circonstance qui a constamment ralenti le développement et la généralisation de la théorie des volumes : un petit nombre de corps seulement étant gazeux, ou susceptible d'être amenés à cet état, il en résultait que les recherches expérimentales et les observations directes sur les phénomènes de condensation, de combinaison et de changement de volumes, devenaient impossibles dans un grand nombre de cas.

D'autre part, on admet généralement aujourd'hui, d'après les idées d'Ampère et d'Avogadro, qu'à volumes égaux, les gaz renferment le même nombre d'atomes, et que, par conséquent, les poids atomiques des gaz sont proportionnels à leurs densités; en outre, presque tous les chimistes sont convenus de prendre, avec Gerhardt, pour le poids moléculaire des corps, celui de 2 volumes à l'état de gaz ou de vapeur. Ces deux propositions étant admises, les équations chimiques de Berzelius, entre les poids atomiques, deviennent nécessairement des équations entre les poids moléculaires; elles deviennent donc aussi des équations entre les volumes des corps réagissants et des composés formés à l'état gazeux, du moins dans la plus grande partie des réactions, dans celles qui ont lieu par double décomposition. On sait, en effet, que dans les réactions par double décomposition deux corps au moins réagissent l'un sur l'autre et produisent une combinaison nouvelle avec élimination d'eau, d'acide chlorhydrique, etc.

Supposons maintenant pour un instant que la température de notre globe change tout à coup, et qu'elle soit beaucoup plus élevée que celle qui répond aux points d'ébullition de tous les liquides aujour-

d'hui connus, les réactions, au lieu de s'opérer sur des liquides, devront dès lors se passer entre des corps à l'état de gaz ou de vapeurs; de plus, les molécules de deux corps réagissants, et la molécule de la combinaison formée, ainsi que la molécule du composé plus simple éliminé, occuperont chacune le même volume, et avant comme après la réaction, il n'y aura pas changement de volume.

Ainsi, les observations directes sur les phénomènes de combinaisons à l'état de gaz deviennent inutiles, et les équations chimiques entre la somme des poids moléculaires des corps réagissants et des corps produits deviennent des équations entre les volumes de ces corps.

Prenons quelques exemples :

I. — *Formation de l'acide acétique.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

II. — *Formation de chlorure d'éthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

III. — *Formation de l'éther acétique.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

IV. — *Formation de l'acide chlorhydrique.*

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}$$

Admettons que tous ces corps soient à l'état de gaz ou de vapeurs très-éloignées de leurs points d'ébullition, et substituons aux symboles les nombres qu'ils représentent; nous aurons les égalités suivantes entre les sommes des poids moléculaires :

I. — $78{,}5 + 18{,}0 = 60{,}0 + 36{,}5$
II. — $46{,}0 + 36{,}5 = 64{,}5 + 18{,}0$
III. — $46{,}0 + 60{,}0 = 88{,}0 + 18{,}0$
IV. — $2{,}0 + 71{,}0 = 36{,}5 + 36{,}5$

Ici, le poids d'un volume d'hydrogène est pris pour unité. Choisissons la même unité pour la comparaison des poids moléculaires avec les densités, et prenons pour cette unité commune l'air atmosphérique.

st à quoi l'on arrive en divisant les poids moléculaires par 14,47, qui donne :

I. — 5,426 + 1,2439 = 4,146 + 2,522
II. — 3,178 + 2,522 = 4,457 + 1,2439
III. — 4,146 + 3,178 = 6,081 + 1,2439
IV. — 4,906 + 0,1382 = 2,522 + 2,522

On remarque immédiatement que ces poids moléculaires sont égaux : densités de ces corps doublés :

I. — 2 × 2,712 + 2 × 0,6219 = 2 × 2,073 + 2 × 1,2612
II. — 2 × 1,589 + 2 × 1,2612 = 2 × 2,228 + 2 × 0,6219
II. — 2 × 2,073 + 2 × 1,589 = 2 × 3,040 + 2 × 0,6219
V. — 2 × 2,455 + 2 × 0,0691 = 2 × 1,261 + 2 × 1,261

Nous voilà donc, en quelque sorte, amenés à faire abstraction des ds moléculaires comme des densités des corps, en observant que olumes de corps réagissants donnent naissance à un système repré- ıtant finalement 4 volumes. D'où la loi suivante : *Dans les réactions double décomposition des corps à l'état de gaz et de vapeurs, la somme volumes des molécules des corps réagissants est toujours égale à la somme volumes qu'occupent les molécules des corps formés dans la réaction.*

Les expériences de MM. Colladon et Sturm, de MM. V. Regnault et ıssi, ont prouvé la faible compressibilité des liquides : il m'a semblé lors que dans les phénomènes de double décomposition, les ıides doivent, mieux encore que les gaz, entrer en réaction sans don- naissance à des changements de volume ; or, c'est précisément ce a lieu, comme le prouveront les exemples que je donne plus loin. f, les recherches auxquelles je me suis livré m'ont conduit à la suivante :

Dans les réactions par double décomposition entre les liquides et les ides, les volumes moléculaires pris à la température ordinaire d'observan, avant et après la réaction, restent sensiblement invariables, et pour x comme pour les gaz, *la somme des volumes moléculaires des corps ıgissants est égale à la somme des volumes moléculaires des corps formés vertu de la réaction.*

Voici les faits qui démontrent cette proposition (1) :

1) Pour mieux faire voir le degré d'approximation due à l'influence de la ıpérature et les limites des différences qui peuvent être attribuées à des erırs d'observation, je donne pour chaque corps un résumé des volumes moléaires calculés d'après les pesanteurs spécifiques trouvées par différents obsereurs à la température d'observation et à 0°.

I. — *Formation du formiate de méthyle.*

$$\left.\begin{matrix}CH\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}CH\Theta\\CH^3\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

38,120 + 40,015 = 60,096 + 18.

Somme 78,135 = Somme 78,096.

Acide formique $\left.\begin{matrix}CH\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ = 46 (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.	Vol. moléculaire.
1,2353 à	12°,0 C.	Liebig	= 37,238	1,2479 à 0° C.	= 36,805
1,2214	20°,0	Landolt	= 37,661	1,2440	= 36,966
1,2211	20°,0	Landolt	= 37,670	1,2437	= 36,984
1,2165	20°,0	Landolt	= 37,813	1,2385	= 37,140
1,2067	13°,7	Kopp	= 38,120	1,2227	= 37,489

Alcool méthylique $\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ = 39 (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.			Vol. molécul.	Pesant. spécifiq.	Vol. molécul
0,8207 à	0°,0 C.	I. Pierre	= 38,991	0,8207 à 0° C.	= 38,99
0,8031	16°,9	H. Kopp	= 39,842	0,8179	= 39,12
0,798	20°,0	Dumas et Peligot	= 40,100	0,8155	= 39,24
0,807	9°,0	Deville	= 39,653	0,8153	= 39,25
0,7997	16°,4	Kopp (1855)	= 40,015	0,8142	= 39,30

Formiate de méthyle $\left.\begin{matrix}CH\Theta\\CH^3\end{matrix}\right\}\Theta$ = 60 (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.	Vol. moléculaire.
0,9771 à	15°,6 C.	Kopp	= 61,406	0,9984 à 0° C.	= 60,096

II. — *Formation du formiate d'amyle.*

$$\left.\begin{matrix}CH\Theta\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}CH\Theta\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

38,120 + 108,467 = 128,946 + 18.

Somme 146,587 = Somme 146,946.

Alcool amylique $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ = 88 (poids moléculaire).

Pesant. spécifiq.			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.	Vol. molécu
0,8185 à	15°,0 C.	Ricker	= 107,513	0,8297 à 0° C.	= 106,06
0,8184	15°,0	Cahours	= 107,516	0,8291	= 106,13
0,8180	14°,0	Delffs	= 107,580	0,8285	= 106,21
0,8271	0°,0	I. Pierre	= 106,398	0,8271	= 106,39
0,8139	16°,2	Kopp (1847)	= 108,121	0,8253	= 106,62
0,8113	18°,7	Kopp (1855)	= 108,467	0,8248	= 106,69
0,8137	15°,0	Kopp (1845)	= 108,147	0,8243	= 106,75

Formiate d'amyle $\left.\begin{matrix}CHO\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$ = 116 (poids moléculaire).

…it. …que.				Vol. molécul.	Pesant. spécifiq.		Vol. molécul.
…4	à 15°,0 C.	Delffs	=	131,22	0,8996	à 0° C.	= 128,946
…43	21°,5	Kopp	=	132,67	0,8945		= 129,681

III. — *Formation de l'acétate de méthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

55,829 + 39,322 = 77,389 + 18.

Somme 95,151 = Somme 95,389.

Acide acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ = 60 (poids moléculaire).

			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
à 16°,0 C.	Mollerat	=	56,444	1,0801	à 0° C.	= 55,550
17°,7	Kopp	=	56,497	1,08005		= 55,553
15°,0	Mohr	=	56,417	1,0796		= 55,576
16°,0	Sebile Augier	=	56,486	1,0792		= 55,596
13°,0	Persoz	=	56,338	1,0792		= 55,596
10°,0	Delffs	=	56,417	1,0747		= 55,829

Acétate de méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O$ = 74.

…e.			Vol. molécul.	Pesant. spécifiq.		Vol. molécul.
à 15°,0 C.	Kopp (1847)	=	78,941	0,9562	à 0° C.	= 77,389
22°,0	Dumas et Peligot	=	80,522	0,9447		= 77,511

IV. — *Formation de l'acétate d'éthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

56,497 + 58,052 = 96,650 + 18.

Somme 114,549 = Somme 114,650.

Alcool éthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ = 46 (poids moléculaire).

			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
à 0°,0 C.	Pierre	=	56,434	0,8151	à 0° C.	= 56,434
5°,0	Delffs	=	56,860	0,8133		= 56,559
0°,0	Muncke	=	57,058	0,8062		= 57,057
15°,0	Kopp (1845)	=	57,528	0,8117		= 56,671
14°,0	Kopp (1847)	=	57,629	0,8095		= 56,825
17°,9	Gay-Lussac	=	58,052	0,8075		= 56,966
18°,0	Dumas et Boullay	=	58,044	0,8067		= 57,022
20°,0	Meisner	=	58,154	0,8066		= 57,023
20°,0	Connel	=	58,227	0,8056		= 57,100

Acétate d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = 88.$

Pesant. spécifiq.				Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
0,8927	à 15°,0 C.	Kopp	=	98,577	0,9105	à 0° C.	= 96,650
0,8922	15°,0	Delffs	=	98,632	0,9091		= 96,799
0,9069	0°,0	Pierre	=	97,034	0,9069		= 97,034

V. — *Formation de l'acétate d'éthyle par la réaction du bromure d'éthyle sur l'acétate d'argent.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + AgBr.$$

$$73,984 + 53,387 = 96,650 + 31,229.$$

Somme 127,371 = Somme 127,879.

Bromure d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\right\}$ = 109 (poids moleculaire).

Pesant. spécif. = 1,4733 à 0° C. | Pierre = 73,984 (vol. moléc.).

Acétate d'argent $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O$ = 167 (Poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 3,128 à (?°) C. | Liebig et Redtenbacher = 53,387.

Bromure d'argent AgBr = 188 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 6,273	Boedecker = 29,969	(vol. molécul.).
— 6,02	— 31,229	—

VI. — *Formation de l'acétate d'amyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

$$56,566 + 108,467 = 149,103 + 18.$$

Somme 165,033 = Somme 165,109.

Acétate d'amyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^5HH\end{matrix}\right\}O$ = 130 (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.				Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
0,8692	à 15°,0 C.	Kopp (1855)	=	149,563	0,8837	à 0° C.	= 147,109
0,8872	21°,0	Kopp (1845)	=	151,656	0,8765		= 148,317

VII. — *Formation du butyrate de méthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

$$89{,}012 + 38{,}835 = 109{,}660 + 18.$$

Somme 127,847 = Somme 127,660.

Acide butyrique $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ \end{matrix}\right\}O$ = 88 (poids moléculaire).

ie.			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
	à 25°,0 C.	Chevreul	= 90,956	0,9906	à 0°C.	= 88,835
	15°,0	Kopp	= 90,358	0,9886		= 89,012
	0°,0	Pierre	= 89,640	0,8817		= 89,640
	7°,0	Delffs	= 90,441	0,9803		= 89,768
	15°,0	Pelouze et Gelis	= 91,381	0,9775		= 90,025

Butyrate de méthyle $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ CH^3\end{matrix}\right\}O$ = 102 (poids moléculaire).

e.			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
	à 15°,0 C.	Kopp (1847)	= 112,770	0,9210	à 0°C.	= 109,660
	30°,3	Kopp (1855)	= 116,001	0,9090		= 112,212

VIII. — *Formation du butyrate d'éthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

$$89{,}012 + 57{,}022 = 128{,}30 + 18.$$

Somme 146,034 = Somme 146,300.

Butyrate d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ = 116.

int. fique.			Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
006	à 13°,0 C.	Kopp	= 130,249	0,9041	à 0° C.	= 128,30
019	0°,0	Pierre	= 128,619	0,9019		= 128,619

IX. — *Formation du valérate de méthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\ CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

$$107{,}480 + 39{,}322 = 128{,}670 + 18.$$

Somme 146,782 = Somme 146,670.

Acide valérique $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\ H\end{matrix}\right\}O$ = 102 (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.				Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
0,932	à 28°,0 C.	Chevreul	=	109,340	0,9560 à 0° C.	=	106,69
0,9378	19°,6	Kopp	=	108,764	0,9555	=	106,75
0,9403	15°,6	Personne	=	108,467	0,9544	=	106,87
0,941	14°,0	Chevreul	=	108,303	0,9543	=	106,88
0,937	16°,5	Dumas et Stas	=	108,764	0,9524	=	107,09
0,935	15°,0	Delffs	=	108,998	0,9490	=	107,48

Valérate de méthyle $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O = 116$ (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.				Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
0,8806	à 16°,0 C.	Kopp	=	131,728	0,9015 à 0° C.	=	128,670

X. — *Formation du valérate d'éthyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

107,480 + 58,052 = 147,24 + 18.

Somme 165,532 = Somme 165,240.

Valérate d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = 130$ (poids moléculaire).

Pesant. spécifique.				Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
0,870	à 13°,0 C.	Delffs	=	149,420	0,8831 à 0° C.	=	147,20
0,8659	18°,0	Kopp	=	150,132	0,8829	=	147,24
0,869	14°,0	Berthelot	=	149,597	0,8824	=	147,32

XI. — *Formation du valérate d'amyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

107,48 + 106,139 = 195,60 + 18.

Somme 213,619 = Somme 213,600.

Valérate d'amyle $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^4\end{matrix}\right\}O = 172.$

Pesant. spécifique.				Vol. molécul.	Pesant. spécifique.		Vol. molécul.
0,8645	à 17°,7 C.	Kopp	=	198,96	0,8793 à 0° C.	=	195,60

XII. — *Formation de l'acétate de butyle.*

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^4H^9\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$$

107,535 + 53,387 = 128,831 + 31,229.

Somme 160,922 = Somme 160,060.

Bromure de butyle $\mathrm{C^4H^9Br}$ = 137 (poids moléculaire).

ant. spécif. = 1,274 à 16° C. Wurtz = 107,535 (vol. moléc.).

Acétate de butyle $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{C^4H^9}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ = 116 (poids moléculaire).

esant. cifique.	Vol. molécul.	Pesant. spécifique.	Vol. molécul.
,8845 à 16°,0 C. Wurtz	= 131,147	0,9004 à 0° C.	= 128,831

XIII. — *Formation de la dichlorhydrine.*

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{Cl^2}\\ \mathrm{O^2}\end{matrix} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

72,813 + 57,430 = 94,160 + 36.

Somme 130,240 = Somme 130,160.

Glycérine $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}$ = 92 (poids moléculaire).

it. spécif. = 1,2635 à 15° C. Mendelejeff = 72,813 (vol. moléc.).

Acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$ = 36,468 (poids moléculaire).

ant. spécif. = 1,27 (liquide) Faraday = 28,715 (vol. moléc.).

Dichlorhydrine $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{Cl^2}\\ \mathrm{O}\end{matrix}$ = 129 (poids mléculaire).

Pesant spécif. = 1,37 Berthelot = 94,160 (vol. moléc.).

XIV. — *Formation de la monoacétine.*

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^2,C^2H^3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

72,813 + 56,497 = 111,660 + 18.

Somme 129,310 = Somme 129,660.

Monoacétine $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^2,C^2H^3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}$ = 134 (Poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 1,20 Berthelot = 111,660 (vol. moléc.).

XV. — *Formation de la diacétine.*

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\H,(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

72,813 + 111,658 (1) = 148,650 + 36.

Somme : 184,461 = Somme : 184,650.

Diacétine $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H,(C^2H^3O)\end{matrix}\right\}O^3$ = 176 (poids moléculaire).

Pesant spécif. = 1,184 Berthelot = 148,65 (vol. moléc.).

XVI. — *Formation de la triacétine.*

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

72,813 + 166,656 (2) = 185,690 + 54.

Somme 239,469 = Somme 239,690.

Triacétine $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3$ = 218 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 1,174 à 8° C. Berthelot = 185,69 (vol. moléc.).

XVII. — *Formation de la triacétine avec le tribromure d'allyle et l'acétate d'argent.*

$$C^3H^5,Br^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$$

115,35 + 3 × 53,387 = 185,690 + 3 × 29,989.

Somme 275,511 = Somme 275,597.

XVIII. — *Formation du glycol diacétique avec le diiodure d'éthylène et l'acétate d'argent.*

$$C^2H^4,I^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$

104,468 + 2 × 53,387 = 129,432 + 2 × 41,177.

Somme 211,242 = Somme 211,787.

(1) 2 × 55,829.
(2) 3 × 55,552.

Glycol diacétique $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$ = 146 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 1,128 à 0° C. Wurtz = 129,432 (vol. moléc.).

Iodure d'éthylène C^2H^4,I^2 = 2,82 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 2,70 Diction. Liebig et Wöhler = 104,468 (vol. mol.).

Iodure d'argent $\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$ = 235 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 5,614 Boullay = 41,832 (vol. moléc.)
— = 5,507 Damour = 41,177 —

XIX. — *Formation de l'azotate d'éthyle.*

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}AzO^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

40,592 + 57,629 = 80,374 + 18.

Somme 98,219 = Somme 98,374.

Acide azotique $\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$ = 63 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 1,554 Kirwan = 40,540 (vol. moléc.).
— = 1,552 à 15° C. Millon = 40,592 —
— = 1,550 Davy = 40,645 —
— = 1,54 à 20° C. Mitscherlich = 40,909 —

Ether azotique $\left.\begin{matrix}AzO^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ = 91 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 1,1322 à 0° C. Kopp = 80,374 (vol. moléc.).
— = 1,1338 Millon = 80,261 —

XX. — *Formation de l'azotate de potasse.*

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}AzO^2\\Ka\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

40,592 + 26,728 = 49,139 + 18.

Somme 67,320 = Somme 67,139.

Potasse $\left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O$ = 56,13 (poids moléculaire).

Pesant. spéc. = 2,100 Dalton = 26,728 (vol. moléc.).
— = 2,044 Filhol = 27,460 —

Azotate de potasse $\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta = 101,13.$

Pesant. spécif.	= 2,104	H. Schiff	= 48,056	(vol. moléc.).
—	= 2,100	Joule et Playfair	= 48,157	—
—	= 2,070	Joule et Playfair	= 48,855	—
—	= 2,058	Kopp	= 49,137	—

XXI. — *Formation de l'azotate de baryte.*

$$\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$40,592 + 19,021 = 41,313 + 18.$$

Somme 59,613 = Somme 59,313.

Azotate de baryte $\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta = 130$ (poids moléculaire).

Pesant. spécif.	= 3,200	Filhol	= 40,809	(vol. moléc.).
—	= 3,185	Karsten	= 41,001	—
—	= 3,161	Joule et Playfair	= 41,313	—

Hydrate d'oxyde de baryum $\left.\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 85,5.$

Pesant. spécif. = 4,495 Filhol = 19,021 (vol. moléc.).

XXII. — *Formation de l'azotate de strontiane.*

$$\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}St\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\St\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$40,592 + 16,758 = 39,109 + 18.$$

Somme 57,350 = Somme 57,109.

Azotate de strontiane $\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\St\end{matrix}\right\}\Theta = 105,75$ (poids moléculaire).

Pesant. spécif.	= 2,857	Filhol	= 37,015	(vol. moléc.).
—	= 2,704	Playfair et Joule	= 39,109	—

Hydrate d'oxyde de strontium $\left.\begin{matrix}St\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 60,75.$

Pesant. spécif. = 3,625 Filhol = 16,758 (vol. moléc.).

XXIII. — *Formation du sulfate acide de potasse.*

$$\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}SO^2\\H,Ka\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$53{,}203 + 27{,}460 = 62{,}936 + 18.$$

$$\text{Somme : } 80{,}663 = \text{Somme : } 80{,}936.$$

Acide sulfurique $\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 98.$

Pesant. spécif.	= 1,857	à 0° C.	Bineau	= 52,773	(vol. moléc.).
—	= 1,854	0°	Marignac	= 52,858	—
—	= 1,849	10°	Ure	= 53,001	—
—	= 1,842	15°	Bineau	= 53,202	—

Sulfate acide de potasse $\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H,Ku}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 136{,}13.$

Pesant. spécif. = 2,163 (Otto-Graham) = 62,936 (vol. moléc.).

XXIV. — *Formation du sulfate de soude.*

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S^2\Theta}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{Na^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$33{,}203 + 18{,}779 + 18{,}779 = 54{,}717 + 36.$$

$$\text{Somme } 90{,}761 = \text{Somme } 90{,}717.$$

Soude $\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = 40.$

Pesant. spéc. = 2,130 Filhol = 18,779 (vol. moléc.).

Sulfate de soude $\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{Na^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 142.$

Pesant. spécif.	= 2,631	Karsten	= 54,010	(vol. moléc.).
—	= 2,629	Filhol	= 54,051	—
—	= 2,597	Playfair et Joule	= 54,717	—

XXV. — ***Formation du sulfate de baryte par double décomposition du sulfate de potasse et de l'azotate de baryte.***

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Az\Theta^2}\\ \mathrm{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Az\Theta^2}\\ \mathrm{Ba}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{Ka^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Az\Theta^2}\\ \mathrm{Ka}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Az\Theta^2}\\ \mathrm{Ka}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$41{,}313 + 41{,}313 + 66{,}436 = 52{,}940 + 48{,}065 + 48{,}065.$$

$$\text{Somme } 149{,}62 = \text{Somme } 149{,}070.$$

Sulfate de potasse $\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{Ka^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 174{,}26.$

Pesant. spécif.	= 2,662	Kopp	= 65,462	(vol. moléc.).
—	= 2,623	Karsten	= 65,436	—

Sulfate de baryte $\left.\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right\}O = 234$ (poids moléculaire).

Pesant. spécif.	= 4,48	G. Rose	= 52,232	(vol. moléc.).
—	= 4,446	Mohs	= 52,631	—
—	= 4,420	Breithaupt	= 52,941	—

XXVI. — *Formation du sulfate de zinc et de potasse.*

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^2\\Zn,Ka\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

52,858 + 26,728 + 16,223 = 59,538 + 36.

Somme 95,809 = Somme 95,538.

Sulfate de zinc et de potasse $\left.\begin{matrix}SO^2\\Ka,Zn\end{matrix}\right\}O = 167,66.$

Pesant. spécif. = 2,816 Joule et Playfair = 59,538 (vol. moléc.).

Hydrate d'oxyde de zinc $\left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O = 49,53.$

Pesant. spécif. = 3,053 Filhol = 16,323 (vol. moléc.).

XXVII. — *Formation du sulfate de potasse et de magnésie.*

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^2\\Mg,Ka\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

52,858 + 26,728 + 12,341 = 55,075 + 36.

Somme 91,927 = Somme 91,075.

Hydrate d'oxyde de magnésium $\left.\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right\}O = 29,25$ (poids moléc).

Pesant. spécif. = 2,350 Mohs = 12,341 (vol. moléc.).

Sulfate de potasse et de magnésie $\left.\begin{matrix}SO^2\\K,Mg\end{matrix}\right\}O^2 = 147,38$ (poids moléc.).

Poids spécif. = 2,676 Joule et Playfair = 55,075.

XXVIII. — *Formation du chlorure de potassium.*

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ka\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

28,715 + 27,460 = 38,353 + 18.

Somme 56,175 = Somme 56,353.

Chlorure de potassium $\left.\begin{matrix}Ka\\Cl\end{matrix}\right\}$ = 74,598 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 1,945 Kopp = 38,353 (vol. moléc.).
— = 1,915 Karsten = 38,949 —

XXIX. — *Formation du chlorure de sodium.*

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

28,715 + 18,779 = 29,074 + 18.

Somme : 47,494 = Somme : 47,04.

Chlorure de sodium $\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$ = 58,468 (poids moléculaire).

esant. spécif. = 2,078 Karsten = 28,137 (vol. moléc.).
— = 2,011 Joule et Playfair = 29,074 —

XXX. — *Formation du chlorure de plomb.*

$$\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Pb\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Pb\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

36,127 + 28,715 = 23,957 + 40,592.

Somme 64,302 = Somme 64,549.

Azotate de plomb $\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Pb\end{matrix}\right\}\Theta$ = 165,5 (poids moléculaire).

Pesant. spécif. = 4,581 Filhol = 36,127 (vol. moléc.).

Chlorure de plomb $\left.\begin{matrix}Pb\\Cl\end{matrix}\right\}$ = 139 (poids moléculaire).

Pesant spécif. = 5,802 Schabus = 23,957 (vol. moléc.).

e petit nombre d'exemples suffit, je crois, pour démontrer la té et la généralité de la proposition énoncée plus haut.

existence d'une semblable relation entre les volumes moléculaires s donne un moyen simple de calculer le volume moléculaire de corps formé par double décomposition, sans faire d'observations érimentales directes. Ce problème se réduit à résoudre une équa- à une inconnue. Pour trouver la pesanteur spécifique, il n'y a qu'à ser le poids moléculaire par ce volume moléculaire calculé. C'est si qu'a été formé le tableau suivant, qui permet de comparer le ume moléculaire et la pesanteur spécifique observés et calculés près cette règle.

NOMS DES CORPS.	VOLUMES MOLÉCULAIRES		PESANTEURS SPÉCIFIQUES	
	OBSERVÉS.	CALCULÉS.	OBSERVÉES.	CALCULÉES.
Formiate de méthyle	60.036	60.125	0.9984 Kopp	0.9979
Formiate d'amyle	128.946	128.587	0.8996 Delffs	0.9021
Acétate de méthyle	77.389	77.151	0.9562 Kopp	0.9592
Acétate d'éthyle	96.650	96.549	0.9105 Kopp	0.9114
Acétate de butyle	128.831	129.113	0.9004 Wurtz	0.8984
Acétate d'amyle	147.109	147.033	0.8837 Kopp	0.8841
Butyrate d'éthyle	128.30	128.034	0.9041 Kopp	0.9060
Valérate de méthyle	128.67	128.78	0.9015 Kopp	0.9007
Valérate d'éthyle	147.24	147.48	0.8829 Kopp	0.8814
Valérate d'amyle	195.60	195.61	0.8793 Kopp	0.8793
Glycol diacétique	129.432	128.888	1.128 Wurtz	1.132
Monoacétine	111.66	111.31	1.20 Berthelot	1.2638
Diacétine	148.65	147.917	1.184 Id.	1.1899

Triacétine	185.69	185.409	1.174	Berthelot	......
Chlorure d'amyle	118.33	118.830	0.8958	Pierre	0 8962
Monochlorhydrine	84.35	83.528	1.31	Berthelot	1.322
Dichlorhydrine	94.160	94.243	1.37	Berthelot	1.3688
Éther azotique	80.374	80.221	1.1322	Kopp	1.1343
Azotate de potasse	49.137	49.257	2.058	Kopp	2.0581
Azotate de baryte	41.313	41.550	3.161	Playfair et Joule	3.142
Azotate de strontiane	39.109	39.350	2.704	Id.	2.687
Sulfate acide de potasse	62.936	62.663	2.163	Otto	2.172
Sulfate de soude	54.717	54.761	2.597	Playfair et Joule	2.593
Sulfate de zinc et de potasse	59.538	59.809	2.816	Id.	2.803
Sulfate de potasse et de magnésie	55.075	55.927	2.676	Id.	2.635
Chlorure de potassium	38.353	38.175	1.945	Kopp	1.954
Chlorure de sodium	29.074	29.494	2.011	Joule et Playfair	1.9823
Chlorure de plomb	23.957	23.710	5.802	Schabus	5.862
Bromure d'argent	29.969	29.924	6.273	Boedecker	6.282
Iodure d'argent	43.794	44.258	5.366	Smith	5.3097

Il est évident que l'on peut parvenir au même résultat d'une autre manière. Une égalité entre deux sommes donne une équidifférence entre les termes extrêmes et les termes moyens. Dans la formation des sels et des éthers par double décomposition, la différence des termes extrêmes est la différence entre le volume moléculaire de l'acide et de l'eau, qui est constante pour le même acide. Or, pour trouver le volume moléculaire d'un sel ou d'un éther du même acide, il n'y a qu'à ajouter cette différence au volume moléculaire de l'oxyde hydraté ou de l'alcool correspondant.

Des faits précédents on peut tirer les conclusions suivantes:

I. Le résultat final de toute réaction par double décomposition est une simple juxtaposition des atomes, sans condensation sensible. Des changements de volume peuvent se faire seulement au moment même de la réaction.

II. La production ou l'absorption de chaleur dans les réactions par double décomposition peut être envisagée comme équivalant à un travail moléculaire interne, qui n'est pas employé pour imprimer aux atomes un éloignement persistant après la réaction.

III. On peut calculer, avec une approximation suffisante, la pesanteur spécifique théorique d'un corps solide ou liquide, de la même manière que l'on peut trouver la densité théorique d'un gaz.

IV. La loi énoncée peut être d'une grande utilité dans l'étude de l'eau de cristallisation et des phénomènes que présentent les dissolutions sursaturées.

On remarque aisément que jusqu'ici j'ai complétement négligé l'influence des températures. Il est évident qu'abstraction faite de l'influence de la température, cette loi n'est encore qu'une approximation grossière et non une loi mathématique. C'est pourquoi je me propose d'entreprendre une étude minutieuse des dilatations des corps qui entrent en réaction, pour déterminer les températures pour lesquelles cette loi serait d'une exactitude mathématique.

Action du cyanate de potasse sur l'éther monochloracétique, par M. Alexandre SAYTZEFF.

M. Kolbe, en même temps que M. Hugo Müller, ayant obtenu l'acide cyanacétique par l'action du cyanure de potassium sur l'éther monochloracétique, j'ai essayé de réaliser une réaction analogue en employant, au lieu de cyanure, le cyanate de potasse, espérant obtenir un acide acétique dans lequel 1 atome d'hydrogène serait rem-

.cé par le groupe monoatomique ($\overline{CO}$)Az, d'après l'équation sui-
ıte :

$$\left(C\begin{Bmatrix}H^2\\Cl\end{Bmatrix}\right)[\overline{CO}]H\overline{O} + \begin{matrix}\overline{CO}\\K\end{matrix}\Big\}Az = \left(C\Big\{\begin{matrix}H^2\\(\overline{CO})Az\end{matrix}\right)[\overline{CO}]H\overline{O} + ClK.$$

Acide monochlor-acétique. — Cyanate de potasse. — Acide nouveau.

Voici le détail des expériences que j'ai faites, bien qu'elles n'aient ; confirmé mes prévisions.

On introduit dans un ballon 100 grammes de cyanate de potasse ec une quantité égale d'éther monochloracétique, celui-ci étant endu de 9 ou 10 volumes d'alcool à 90° centésimaux. On met le ballon communication avec un réfrigérant de Liebig, afin que l'alcool aporé se condense et retombe dans le ballon. En faisant bouillir mélange pendant 15 heures environ, on voit se former un abon-.nt dépôt de chlorure de potassium.

On décante le liquide encore bouillant et l'on ajoute encore trois is une quantité d'alcool égale à celle qui a été employée pour la action. Des extraits décantés réunis, on distille environ les 9/10es et ı ajoute au reste une quantité suffisante d'éther qui précipite une ›uche jaunâtre à moitié cristalline.

La couche supérieure, qui est formée principalement d'alcool et d'é-ıer, abandonne après la distillation un corps blanc cristallin qu'on ›tient pur après deux ou trois cristallisations dans l'alcool.

Le corps obtenu est sans saveur et sans odeur, très-peu soluble à froid ıns l'eau, l'alcool et l'éther. L'alcool bouillant, ainsi que l'eau bouil-nte, le dissolvent mieux. Chauffé dans un tube, il fond et se sublime us forme d'aiguilles légères et volumineuses; fondu avec la potasse, dégage de l'ammoniaque.

Une dissolution aqueuse bouillante d'hydrate de potasse le décom-se en ammoniaque, alcool et carbonate de potasse.

Les analyses ont été exécutées avec la substance desséchée au-dessus l'acide sulfurique.

I. 0^{gr},2273 de matière ont donné 0,3050 d'acide carbonique = 36,55 °/$_0$ de carbone, et 0^{gr},1326 d'eau = 6,57 p. °/$_0$ d'hydrogène.

II. 0^{gr},3112 de matière ont donné 0,4150 d'acide carbonique = 36,36 °/$_0$ de carbone, et 0,1750 d'eau = 6,24 p. °/$_0$ d'hydrogène.

III. 0^{gr},5150 de matière ont donné 5$^{c.c.}$ d'azote à 0° et à 760^{mm}89 0,11268 = 21,8 p. °/$_0$ d'azote.

Ces nombres conduisent à la formule :

$$\overline{C}^4H^8Az^2\overline{O}^3.$$

	Calculé		Trouvé		
			I.	II.	III.
C^4	48	36,36	36,56	36,36	»
H^8	8	6,06	6,57	6,24	»
Az^2	28	21,22	»	»	21,8
O^3	48	36,36	»	»	»
	132	100,00			

La composition et les propriétés de ce corps montrent qu'il est identique avec l'éther allophanique, composé qui a été obtenu par MM. Liebig et Wöhler (1) en condensant les vapeurs d'acide cyanique dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'équation suivante explique sa formation aux dépens du cyanate de potasse en présence de l'alcool et de l'éther :

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO \\ K\end{matrix}\right\}Az\right) + C^2H^5,HO + 2H^2O = \left.\begin{matrix}(CO)H^2Az \\ H\end{matrix}\right\}Az[CO]C^2HO + 2KHO$$

Éther allophanique.

On met *la couche inférieure* dans une petite quantité d'eau froide. Une partie se dissout, l'autre reste sous forme d'une substance blanche et cristalline qui est l'éther allophanique. On filtre et on ajoute un peu d'acide sulfurique faible, en ayant soin de refroidir. Quelque temps après, il se sépare des cristaux ayant une réaction très-acide : c'est le nouvel acide, qu'on purifie en le convertissant en sel de plomb, faisant cristalliser deux ou trois fois ce dernier, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

Les analyses de ce corps, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},2025$ de matière ont donné 0,283 d'acide carbonique = 38,11 p. $^0/_0$ de carbone, et $0^{gr},1005$ d'eau = 5,51 p. $^0/_0$ d'hydrogène.

II. $0^{gr},1500$ de matière ont donné $17,^{c.c.}7$ azote à 0° et 760^{mm} = $0^{gr},022235$ = 14,82 p. $^0/_0$ d'azote.

Ces nombres s'accordent avec la formule :

$$C^6H^{10}Az^2O^5.$$

	Calculé		Trouvé	
			I.	II.
C^6	72	37,90	38,11	»
H^{10}	10	5,26	5,51	»
Az^2	28	14,74	»	14,82
O^5	80	42,10	»	»
	190	100,00		

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 219.

Cet acide prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther monochloracétique.}}{C^4H^7ClO^2} + \underset{\text{Cyanate de potasse.}}{2CKAzO} + H^2O = \underset{\text{Nouvel acide.}}{C^6H^9KAz^2O^5} + ClK.$$

L'acide pur cristallise en petites tablettes rhomboïdales obliques. Il est très-peu soluble à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther : l'élévation de la température augmente sa solubilité.

La dissolution aqueuse, bouillie avec de l'acide sulfurique faible, donne un acide non cristallisable dont les sels ne cristallisent pas non plus. L'acide sulfurique concentré agit fortement sur cet acide sec ; il brunit, et si l'on chauffe le mélange, il dégage une grande quantité d'acide carbonique. L'acide azotique ne l'attaque pas, il se dissout à chaud et cristallise non altéré après le refroidissement. L'acide azoteux ne le décompose pas. Chauffé dans un tube, il se décompose et dégage des vapeurs d'acide cyanique.

Ce nouvel acide, traité par la potasse concentrée et bouillante, donne aisément de l'acide glycolique, de l'alcool et de l'ammoniaque. On arrête l'ébullition lorsque l'odeur de l'ammoniaque a disparu, on sature le liquide avec de l'acide sulfurique et on évapore à siccité. En agitant avec de l'alcool, on extrait un acide sirupeux, incristallisable qu'on transforme successivement en sel de plomb, puis en sel de chaux.

Les analyses de ce dernier sel, desséché à 100°, ont donné des nombres qui s'accordent avec la composition du glycolate de chaux.

I. 0gr,2635 de matière ont donné 0,2455 d'acide carbonique = 25,40 p. 0/0 de carbone, et 0gr,0745 d'eau = 3,14 p. 0/0 d'hydrogène.

II. 0gr,2545 de matière ont donné 0,2375 d'acide carbonique = 25,45 p. 0/0 de carbone, et 0gr,0735 d'eau = 3,20 p. 0/0 d'hydrogène.

III. 0gr,3150 de matière ont donné 0,2245 de sulfate de chaux = 0,06603 = 20,96 p. 0/0 de calcium.

	Calculé		Trouvé		
			I.	II.	III.
C^2	24	25,27	25,40	25,45	»
H^3	3	3,15	3,14	3,20	»
Ca	20	21,05	»	»	20,96
O^3	48	50,53	»	»	»
	95	100,00			

Ce sel, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, a perdu 3/2 molécules d'eau à 100°.

1gr,1895 de matière ont perdu 0,2590 = 21,78 p. 0/0 d'eau ; la théorie exige 22,13 p. 0/0.

La réaction de l'hydrate de potasse sur ce nouvel acide s'effectue d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Nouvel acide.}}{C^6H^{10}Az^2O^5} + 5KHO = \underset{\text{Ac. glycolique.}}{C^2H^3KO^3} + 2CK^2O^3 + C^2H^6O + 2AzH^3.$$

En considérant que ce nouvel acide se convertit en acide glycolique et qu'il se forme aux dépens de l'éther monochloracétique et du cyanate de potasse en présence de l'eau, on peut l'envisager comme de l'acide allophanique dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par le groupe monoatomique C^2H^2O,C^2H^5O, *l'oxéthylglycolyle.* C'est pourquoi je propose de le nommer *acide oxéthylglycolylallophanique.*

Oxéthylglycolylallophanate de plomb $C^6H^9PbAz^2O^5$. — On obtient ce sel en saturant l'acide libre par le carbonate de plomb. La dissolution concentrée laisse déposer des aiguilles magnifiques, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid. L'eau ou l'alcool bouillant le dissolvent en plus grande quantité.

Les analyses du sel séché à 100° ont donné les résultats suivants :

I. 0gr,2510 de matière ont donné 0,22,40 d'acide carbonique = 24,34 p. % de carbone, et 0gr,0778 d'eau = 3,44 p. % d'hydrogène.

II. 0gr,1942 de matière ont donné 64c.c. d'azote à 0° et 760mm,14 = 0,01839 = 9,47 p. % d'azote.

III. 0gr,2935 de matière on donné 0,148 de sulfate de plomb = 0,10110 = 34,45 p. % de plomb.

	Calculé		Trouvé		
			I.	II.	III.
C^6	72	24,61	24,34	»	»
H^9	9	3,08	3,44	»	»
Pb	103,5	35,38	»	»	34,45
Az^2	28	9,58	»	9,47	»
O^{10}	80	27,35	»	»	»
	292,5	100,00			

Oxéthylglycolylallophanate de baryte $C^6H^9BaAz^2O^5$. — Le carbonate de baryte se dissout dans l'acide libre ; la solution, évaporée au bain-marie, laisse déposer la presque totalité du sel par le refroidissement.

Les cristaux, vus au microscope, sont des tablettes rhomboïdales dont les angles aigus sont tronqués. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

En le chauffant dans un tube, il noircit et dégage des vapeurs d'acide cyanique.

Pour l'analyse, la substance a été séchée à 100°.

I. 0gr,2062 de matière ont donné 0,2080 d'acide carbonique = 27,51 p. % de carbone, et 0gr,0755 d'eau = 4,06 p. % d'hydrogène.

II. 0gr,3320 de matière ont donné 0,1465 de sulfate de baryte = 0,08614 = 25,95 p. % de baryte.

	Calculé		Trouvé	
			I.	II.
C^6	72	27,96	27,51	»
H^9	9	3,50	4,07	»
Ba	68,5	26,60	»	25,95
Az^2	28	10,87	»	»
O^5	80	31,07	»	»
	257,5	100,00		

Oxéthylglycolylallophanate d'argent. — Préparé comme les sels précédents. La solution, évaporée dans le vide, laisse déposer une poudre brunâtre très-soluble dans l'eau ; la solution ne peut pas être chauffée au bain-marie.

En saturant l'acide libre par le carbonate de potasse ou par l'ammoniaque, j'ai obtenu *l'oxéthylglycolylallophanate de potasse* et *l'oxéthylglycolylallophanate d'ammoniaque*, qui sont très-solubles dans l'eau. Évaporés au-dessus de l'acide sulfurique, ils cristallisent bien.

Outre l'acide oxéthylglycolylallophanique, la réaction du cyanate de potasse sur l'éther monochloracétique engendre encore un acide que je n'ai pas étudié complétement, n'étant pas convaincu de la pureté des produits, cet acide et ses sels ne cristallisant pas. J'ai obtenu cet acide en décomposant la couche inférieure du produit brut de la réaction par l'acide sulfurique.

Comme je l'ai dit plus haut, l'acide oxéthylglycolylallophanique cristallise, tandis que l'acide incristallisable reste dans la liqueur et peut être enlevé par l'éther, qui dissout aussi le restant de l'acide oxéthylglycolylallophanique. Le sel de baryte de ce nouvel acide étant plus soluble que l'oxéthylglycolylallophanate de baryte, reste dans les eaux-mères après la cristallisation de ce dernier. Le même acide incristallisable se forme, comme je l'ai dit plus haut, par l'action de l'acide sulfurique faible sur l'acide oxéthylglycolylallophanique. La potasse le transforme aussi en acide glycolique; peut-être est-ce un acide intermédiaire entre l'acide oxéthylglycolylallophanique et l'acide glycolique.

Ayant fait réagir le cyanate de potasse sur l'éther monochloracétique seul ou avec de l'alcool anhydre, j'ai observé qu'il n'y a pas

de réaction, et par conséquent dans ces conditions la formation de l'acide

$$\left(\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{H}^2\\ (\text{CO})\text{Az}\end{matrix}\right.\right)[\text{CO}],\text{HO},$$

que je m'étais proposé d'obtenir, est impossible.

Ce travail a été exécuté en partie à Marburg, au laboratoire de M. Kolbe, en partie à Paris, au laboratoire de M. Wurtz.

Sur le silicium-méthyle et sur les éthers méthylsiliciques, par MM. C. FRIEDEL et J. M. CRAFTS.

Silicium-méthyle. — La préparation du silicium-méthyle est plus difficile que celle du silicium-éthyle; cependant, après quelques essais, nous sommes parvenus à obtenir ce corps en quantité suffisante. Nous avons cherché d'abord à le préparer par la réaction du chlorure de silicium sur le mercure-méthyle. Ayant chauffé ces deux liquides ensemble en vase clos à 180 ou 200° pendant quelques heures, nous avons vu se déposer, dans l'intérieur du tube, des lamelles cristallines faciles à reconnaître pour du chlorure de mercure-méthyle. En distillant avec de la potasse la partie liquide du contenu du tube pour détruire l'excès de chlorure de silicium, nous avons isolé du mercure-méthyle non attaqué et une petite quantité d'un liquide très-volatil, qui nous a paru posséder les caractères du silicium-méthyle.

Toutefois, cette expérience nous ayant montré que la réaction du chlorure de silicium sur le mercure-méthyle est difficile à compléter, nous avons pensé à faire agir le même chlorure sur le zinc-méthyle. Pour cela, nous avons transformé en zinc-méthyle une portion de mercure-méthyle qui nous restait, et nous avons chauffé le produit avec la quantité correspondante de chlorure de silicium vers 200°, pendant quelques heures. La réaction ne commence qu'à 180°, et pour la compléter il faut maintenir la température à 200° pendant quelque temps. Le tube contient alors du chlorure de zinc en poudre blanche et on peut en extraire, par distillation, et traitement par une solution de potasse, une certaine quantité du même liquide volatil que nous avons déjà signalé.

La préparation du zinc-méthyle à l'aide du mercure-méthyle est longue et pénible. Pour éviter de passer par cet intermédiaire, nous avons tenté de préparer le zinc-méthyle directement par l'action de l'iodure de méthyle sur le zinc, ainsi que l'a déjà fait, sur une petite échelle, M. Boutlerow (1). Nous avons chauffé à 120°, dans le diges-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 594.

teur de M. Frankland, de l'iodure de méthyle avec un excès de zinc en tournure, en ayant soin d'ouvrir de temps à autre l'appareil pour laisser échapper les gaz, après l'avoir préalablement bien refroidi (1). Nous avons obtenu, en distillant le contenu du digesteur, du zinc-méthyle non entièrement pur, mais renfermant encore de l'iodure de méthyle en petite quantité. Ce mélange a été enfermé dans le digesteur avec du zinc et du chlorure de silicium, ce qui pouvait se faire sans inconvénient, car nous nous étions assurés que ce chlorure est sans action, même à chaud, sur le zinc ainsi que sur le sodium.

Ayant chauffé l'appareil d'abord pendant 12 heures vers 120°, pour achever de transformer l'iodure de méthyle en zinc-méthyle, puis à 200° pendant 10 heures, nous l'avons refroidi avec de la glace avant de l'ouvrir pour laisser échapper les gaz; puis nous avons distillé, en condensant les produits dans des récipients également refroidis avec de la glace, traité par une solution de potasse et distillé de nouveau. Nous ferons remarquer ici qu'il importe d'employer le chlorure de silicium et le zinc-méthyle autant que possible en proportions équivalentes; un excès notable de l'un ou de l'autre, en réagissant vivement sur la potasse, ferait perdre une grande partie du produit volatil.

En opérant ainsi, nous avons fini par isoler un liquide limpide, plus léger que l'eau, bouillant de 30 à 31°, et brûlant avec une flamme éclairante qui répand des fumées de silice. Les analyses, ainsi que la densité de vapeur, s'accordent avec la formule $Si,4CH^3$ du silicium-méthyle.

I.	Matière employée	$0^{gr},1855$
	Acide carbonique	$0^{gr},366$
	Eau	$0^{gr},2275$

(Cette première analyse avait marché un peu trop vite.)

II.	Matière employée	$0^{gr},194$
	Acide carbonique	$0^{gr},3875$
	Eau	$0^{gr},235$

	I.	II.	$Si,4CH^3$
C	53,81	54,47	54,54
H	13,63	13,46	13,63

La densité de vapeur, prise par le procédé de Gay-Lussac, a été

(1) Il est bon d'allumer ces gaz ou au moins d'éviter de les respirer, car ils paraissent très-vénéneux. Ils ont agi sur l'un de nous d'une manière beaucoup plus forte que le mercure-méthyle, corps que nous avons manié pendant assez longtemps et en quantités assez considérables sans inconvénients. Un triste événement vient pourtant de prouver que son action est loin d'être indifférente.

trouvée de 3,058 ; la formule $\text{Si},4\text{CH}^3$, en admettant une condensation en deux volumes, exige 3,045.

Ces nombres résultent des données suivantes :

Liquide employé	$0^{gr},1813$
Température du bain	100°
Hauteur barométrique	$751^{mm},7$ à 8°
Volume de la vapeur	$85^{cc},0$
Haut. du mercure dans l'éprouvette	194^{mm}

Nous avons essayé de doser la silice dans le silicium-méthyle par le procédé qui nous a servi pour l'analyse du silicium-éthyle, et qui consiste à chauffer le produit dans un tube scellé avec de l'acide azotique fumant, à reprendre le résidu de silice par la potasse, à évaporer avec un excès d'acide azotique, à reprendre par l'eau et à recueillir la silice sur un filtre. Dans le cas actuel, il y avait une difficulté de plus, c'est qu'il fallait introduire l'ampoule dans le tube, ce qui n'était pas nécessaire pour le silicium-éthyle, bouillant à une température beaucoup plus élevée. Il s'est rencontré une difficulté encore plus grande, c'est la résistance extrême du silicium-méthyle à l'action de l'acide azotique. Après avoir, dans une première expérience, chauffé le tube pendant deux jours à 200°, nous avons reconnu qu'une grande partie du produit n'était pas complétement attaquée.

Dans un second essai, nous avons chauffé $0^{gr},223$ de silicium-éthyle, avec un grand excès d'acide azotique fumant, pendant 40 heures à 250-300° ; nous avons obtenu : silice 0,1405, ce qui répond à 29,85 de silicium p. $^0/_0$. La théorie exige 31,81 p. $^0/_0$. L'attaque n'était peut-être pas encore complète, ou bien il y a eu une perte dans les manipulations difficiles de cette analyse.

Deux autres expériences ont été tentées, mais les tubes n'ont pas résisté à la pression.

Quoi qu'il en soit, il ne peut rester aucun doute sur la composition du produit analysé ; c'est bien le silicium-méthyle $\text{Si},4\text{CH}^3$.

Nous ferons remarquer la distance extraordinaire qui sépare le point d'ébullition de ce composé et celui de son homologue, le silicium-éthyle. Ce dernier bout à 152°,5. La différence est de 122°, ce qui fait, pour CH^2, 30° environ. On verra plus bas que pour les éthers méthylsiliciques, cette différence s'abaisse jusqu'au-dessous de 10°.

Ethers méthylsiliciques. — A l'époque où nous avons commencé notre travail sur les éthers siliciques, nous avions fait réagir l'esprit de bois sur le chlorure de silicium ; comme Ebelmen (1), nous avions obtenu

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 129.

des produits impossibles à purifier, brunissant rapidement et fétides. Nous avions remarqué qu'ils renfermaient tous du chlore.

Après avoir reconnu que les radicaux alcooliques contenus dans les alcools peuvent déplacer ceux qui sont contenus dans les éthers composés (1), nous avons pensé que nous trouverions dans cette réaction un moyen d'obtenir les éthers méthylsiliciques.

Nous avons purifié de l'esprit de bois en le traitant par le chlorure de calcium, et après l'avoir séparé du chlorure à l'aide de l'eau, en le distillant plusieurs fois sur du sodium, puis nous avons enfermé le produit dans un tube avec du silicate d'éthyle, et nous avons chauffé le mélange pendant 20 heures à 210°.

Le contenu du tube a donné, comme produit principal, après plusieurs distillations fractionnées, un liquide bouillant entre 143 et 147°, puis d'autres produits dont les points d'ébullition s'élevaient beaucoup plus haut.

La partie recueillie entre 143 et 147° a donné à l'analyse les nombres suivants, qui correspondent à la composition d'un *silicate mixte diéthyl-diméthylique*.

I.	Matière employée	0gr,3035
	Acide carbonique	0gr,432
	Eau	0gr,2435
II.	Matière employée	0gr,345
	Silice	0gr,115

III. Produit redistillé entre 143 et 147° :

Matière employée	0gr,222
Acide carbonique	0gr,325
Eau	0gr,184

IV. Autre préparation, partie distillant entre 145 et 147° :

Matière employée	0gr,290
Acide carbonique	0gr,4315
Eau	0gr,235

En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie ($SiC^6H^{16}O^4$)
C	38,90	»	39,89	40,61	40,00
H	8,94	»	9,20	9,00	8,88
Si	»	15,51	»	»	15,55

Il est assez remarquable que dans les conditions de nos expériences

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. II, p. 100 (1864).

et même avec un grand excès d'esprit de bois, le produit principal formé, et le seul facilement isolable, soit cet éther mixte.

Dans une expérience faite spécialement en vue d'obtenir des éthers mixtes renfermant plus de méthyle, ayant chauffé l'éther silicique à 250° pendant 15 heures avec un excès d'esprit de bois, puis distillé et chauffé une seconde fois les produits passant au-dessus de 150° avec un excès d'esprit de bois, nous avons reconnu que la plus grande partie des composés formés passait toujours de 143 à 147°. Redistillés de 145 à 147°, ils ont donné la matière de l'analyse IV. Si le silicate de méthyle et les éthers mixtes monométhylique et monéthylique se forment, comme il est probable, c'est en proportion beaucoup moindre.

La production simultanée d'une quantité considérable décomposée, très-peu volatile et répondant évidemment aux éthers polysiliciques, sur lesquels nous avons déjà donné quelques indications (1), ne pouvait s'expliquer que par la présence d'une certaine quantité d'eau dans l'esprit de bois employé, malgré les soins que nous avions mis à dessécher ce corps. Nous avons constaté qu'il ne s'était pas formé, dans la réaction, traces d'oxyde d'éthyle ni d'oxyde de méthyle. Nous avons reconnu d'ailleurs qu'en chauffant avec de nouvelles quantités d'éther silicique l'excès d'alcool méthylique ayant servi dans une première opération, nous obtenions beaucoup plus d'éther mixte et par contre moins de composés polysiliciques.

Ce fait nous a engagés à porter une attention particulière à la déshydratation de l'esprit de bois. Nous avons reconnu qu'un grand nombre de distillations (8 et 10 distillations) de ce corps sur le sodium et sur le méthylate de soude ne suffisent pas pour enlever toute l'eau qu'il renferme. Il est probable que lorsque la proportion d'eau est descendue au-dessous d'une certaine limite, le méthylate n'est plus décomposé par ce liquide.

On réussit mieux en employant l'acide phosphorique anhydre.

L'esprit de bois distillé 2 ou 3 fois sur le sodium, puis 1 fois sur une petite quantité d'acide phosphorique anhydre, commence à bouillir à 65°,5, perd l'odeur désagréable qu'il possède d'ordinaire, pour prendre une odeur rappelant celle de l'alcool ordinaire, et ne brunit plus en présence de la soude. Ainsi purifié et desséché, il ne donne plus avec l'éther silicilique, que des traces de produits polysiliciques.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 238 (1863).

Ces observations faites sur la difficulté que présente la purification de l'esprit de bois nous ont portés à supposer que l'insuccès des tentatives d'Ebelmen et des nôtres pour obtenir le silicate de méthyle directement par l'action du chlorure de silicium sur l'esprit de bois, avait pu tenir à l'impureté de l'alcool employé. L'expérience suivante nous a prouvé qu'il en est bien ainsi.

L'esprit de bois purifié et déshydraté, comme nous venons de le dire, versé peu à peu dans une fiole renfermant du chlorure de silicium, se comporte avec ce corps exactement comme l'alcool ordinaire. Il ne brunit pas plus que celui-ci. Au bout d'un petit nombre de distillations fractionnées, on isole aisément deux produits principaux bouillant l'un de 120 à 122° et l'autre de 201 à 202°,5, et dont le premier se forme presque seul, lorsque l'esprit de bois est parfaitement desséché; l'un est le *silicate méthylique normal*, l'autre est le *bisilicate hexaméthylique*.

Les produits obtenus dans nos premières expériences n'étaient pas encore tout à fait purs, et l'analyse y montrait un léger excès de carbone provenant probablement de la présence d'une petite quantité d'alcool dans notre esprit de bois. Pour éviter cet inconvénient, nous avons préparé de l'alcool méthylique pur en passant par l'oxalate de méthyle purifié lui-même avec soin. La pureté de l'alcool méthylique a été constatée par l'analyse. Cet alcool séché avec le sodium et l'acide phosphorique n'a pas bruni avec le chlorure de silicium, et a donné les mêmes produits que précédemment. Dans une opération faite avec de l'alcool qui avait été chauffé avec du silicate normal, tout le produit de la réaction a passé entre 121 et 126°.

Analyses :

I.	Matière bouillant de 121 à 122°	0,340
	Acide carbonique	0,393
	Eau	0,244
II.	Matière	0,9275
	Silice	0,368

Le produit analysé renfermait encore 0,27 p. % de chlore. On l'a chauffé avec de l'alcool méthylique pur pendant 1 h. 1/2 à 180°, et après avoir redistillé le produit, on n'y a plus trouvé trace de chlore. Il passait entre 121 et 122° et a donné à l'analyse :

III.	Matière	0,2802
	Acide carbonique	0,3255
	Eau	0,2005

IV.	Matière	0,4025
	Silice	0,161

	I.	II.	III.	IV.	Théorie $Si,4CH^3,O^4$
C	31,56	»	31,68	»	31,58
H	7,98	»	7,95	»	7,89
Si	»	18,52	»	18,57	18,42

Voici les données d'une détermination de densité de vapeur :

Excès de poids du ballon	$0^{gr},973$
Température de la balance	$20°,0$
— du bain	$190°,0$
Hauteur barométrique	760^{mm}
Capacité du ballon	$333^{cc},5$
Air restant	$0^{cc},2$

Ce qui donne pour densité 5,380.

La formule $Si,4CH^3,O^4$, en admettant une condensation en deux volumes, exige 5,264.

La densité de l'éther à 0° est de 1,0589.

L'éther méthyl-silicique est limpide et incolore; il présente une odeur éthérée assez agréable. Il est assez soluble dans l'eau; la dissolution reste claire et ne laisse déposer de la silice gélatineuse qu'au bout de quelques semaines. Il brûle en répandant des fumées blanches. L'humidité le décompose assez rapidement, et l'alcool méthylique aqueux le transforme en éthers condensés.

Le *disilicate hexaméthylique* se forme dans la préparation du silicate normal lorsque l'alcool employé est légèrement aqueux. Il peut aussi s'obtenir en chauffant l'éther normal avec de l'esprit de bois renfermant la quantité théorique d'eau. Il bout, ainsi que nous l'avons indiqué, de 201 à 202°,5. Il ressemble d'ailleurs beaucoup par ses propriétés au silicate tétraméthylique.

En l'analysant, on a trouvé les résultats suivants :

I.	Matière	0,288
	Acide carbonique	0,296
	Eau	0,180
II.	Matière	0.5655
	Silice	0,2665

III. Silicate resté dans le ballon à densité :

Matière	0,3335
Acide carbonique	0,340
Eau	0,210

Soit en centièmes.

	I.	II.	III.	Théorie $2Si,6CH^3,O^7$
C	28,04	»	27,80	27,90
H	6,95	»	6,99	6,97
Si	»	22,00	»	21,70

La densité de vapeur a été trouvée de 9,19.

La formule $2Si,6CH^3,7O$, avec une condensation en deux volumes, exige 8,93.

Voici les nombres de l'expérience :

Excès de poids du ballon	1gr,2422
Température de la balance	24°,0
— du bain	263°,0
Hauteur barométrique	759mm,1
Capacité du ballon	253cc,25
Air restant	0cc,2

La densité du disilicate hexaméthylique à 0° est de 1,1441.

Nous n'avons pas encore réussi jusqu'ici à isoler d'une manière nette d'autres éthers siliciques condensés, quoique nous ayons recueilli et analysé des produits bouillant beaucoup plus haut que le disilicate hexaméthylique et renfermant plus de silice.

On voit d'après les expériences que nous venons de soumettre à la Société, que les composés méthyliques du silicium correspondent exactement aux composés éthyliques.

Nous avons fait remarquer, en parlant du silicium-méthyle, le grand intervalle qui sépare le point d'ébullition de ce composé de celui du silicium-éthyle. Pour les éthers siliciques, l'intervalle est au contraire très-faible; la distance entre les points d'ébullition des silicates normaux d'éthyle et de méthyle est de 44°, soit 11° seulement par molécule de CH^2. La différence entre les points d'ébullition des disilicates est de 33°, soit 5° environ pour CH^2. Des corps aussi voisins et présentant d'aussi grandes variations, pourront être utiles dans la recherche des lois que suivent les points d'ébullition des composés homologues.

Sur une méthode générale de synthèse des acides gras volatils, par M. Th. HARNITZ-HARNITZKY.

Mitscherlich a démontré que les acides des séries des acides gras et des acides aromatiques, sous l'influence des alcalis caustiques et d'une haute température, se dédoublent en acide carbonique et hydrocarbures renfermant un atome de carbone de moins et autant d'hydrogène que l'acide donné, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$C^nH^{2n}O^2 = CO^2 + C^{n-1}H^{2n}.$$

Il a formulé ce mode de décomposition en disant que tous ces acides ne sont autre chose que des carbonates de carbures d'hydrogène.

L'année passée, j'ai fait voir que, dans la série aromatique, on peut réaliser la réaction inverse, c'est-à-dire ajouter de nouveau l'acide carbonique à la benzine; c'est ainsi que j'ai obtenu l'acide benzoïque.

Maintenant j'ai réussi aussi à ajouter l'acide carbonique à quelques hydrocarbures de la série grasse, et j'ai obtenu par ce moyen les acides gras volatils correspondants.

Comme source d'acide carbonique, j'ai pris l'oxychlorure de carbone.

J'ai obtenu de la sorte, avec l'oxychlorure de carbone et le gaz des marais, l'acide acétique, et avec le même gaz et l'hydrure d'amyle, l'acide caproïque.

Synthèse de l'acide acétique. — L'oxychlorure de carbone et le gaz de marais étant dirigés dans une cornue chauffée à 120°, se combinent avec dégagemeht d'acide chlorhydrique et donnent du chlorure d'acétyle, lequel, à son tour, fournit avec l'eau de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique.

La réaction très-énergique et le courant des gaz très-rapide sont cause, qu'il ne se dépose dans les récipients, même bien refroidis, que très-peu du produit formé; la plus grande partie de celui-ci a été recueillie dans un flacon communiquant avec les récipients et rempli d'une solution de soude caustique.

Le liquide déposé dans les récipients possédait tous les caractères du chlorure d'acétyle : son odeur, sa réaction sur l'eau, sa température d'ébullition, ses réactions avec l'acide sulfurique et l'alcool et avec le chlorure ferrique démontraient que ce n'était autre chose, en effet, que du chlorure d'acétyle.

La solution de soude caustique devenue acide a été neutralisée par la soude, évaporée à siccité, traitée par l'alcool bouillant et filtrée. Après le refroidissement de la solution alcoolique, il s'en est déposé de gros cristaux en prismes rhomboïdaux. Ces cristaux ayant été traités par l'acide sulfurique concentré et l'alcool ont développé, l'odeur caractéristique de l'éther acétique; leur solution aqueuse, mélangée avec du chlorure ferrique, a pris une teinte d'un rouge foncé. Les cristaux ont été mélangés avec de l'acide sulfurique faible et soumis à la distillation; le liquide qui a passé a manifesté une réaction fortement acide et développé une odeur très-prononcée d'acide acétique. Ce liquide a été saturé par l'oxyde d'argent à chaud et filtré. Après le

refroidissement, il a laissé déposer de magnifiques cristaux en aiguilles. L'analyse de ces cristaux m'a donné les résultats suivants :

Expérience.		Théorie.	
C =	14,29	C =	14,37
H =	1,86	H =	1,79
Ag =	64,52	Ag =	64,67

Tous ces faits réunis démontrent que dans la réaction de l'oxychlorure de carbone sur le gaz des marais il se forme d'abord du chlorure d'acétyle qui, à son tour, fournit avec l'eau de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique.

$$CH^4 + COCl^2 = C^2H^3OCl + HCl$$
$$C^2H^3OCl + H^2O = C^2H^4O^2 + HCl.$$

Synthèse de l'acide caproïque.—L'hydrure d'amyle donne, par l'action de l'oxychlorure de carbone, du chlorure de caproïle et de l'acide chlorhydrique. La réaction se passe dans les mêmes conditions que la précédente. Dans les récipients bien refroidis, il s'est déposé un liquide huileux.

Le liquide obtenu, après avoir été chauffé au bain-marie pour chasser l'hydrure d'amyle non attaqué, n'avait pas un point d'ébullition constant, circonstance qui dépend du mélange des produits de substitution chlorés de l'hydrure d'amyle. Pour obtenir le produit pur, j'ai été obligé de prendre la partie ayant passé de 115 à 140°, et de la traiter par l'alcool absolu, de manière à obtenir du caproate d'éthyle. Après une nouvelle distillation, j'ai pris la partie ayant passé de 161 à 163°, et j'ai obtenu un liquide plus léger que l'eau, possédant une odeur très-aromatique, comme celle de l'éther caproïque.

L'analyse de cette substance m'a donné les résultats suivants :

Expérience.		Théorie.	
C =	66,27	C =	66,66
H =	11,22	H =	11,11

La solution de potasse caustique, après avoir été évaporée à siccité et traitée par l'acide sulfurique, m'a fourni un liquide huileux plus léger que l'eau, ayant une odeur très-caractéristique d'acide caproïque.

J'ai saturé ce liquide avec de la baryte caustique et j'ai traité la masse obtenue par l'alcool bouillant. Par refroidissement, j'ai obtenu des cristaux en aiguilles se ternissant à l'air.

Le dosage de baryte m'a donné le résultat suivant :

Expérience.		Théorie.	
Ba =	37,37	Ba =	37,32

Il résulte de là que, dans la réaction de l'oxychlorure de carbone sur l'hydrure d'amyle, il se forme d'abord du chlorure de caproïle, lequel, à son tour par l'action de l'eau, donne de l'acide caproïque.

$$C^5H^{12} + COCl^2 = C^6H^{11}OCl + HCl$$
$$C^6H^{11}OCl + H^2O = C^6H^{12}O^2 + HCl.$$

Ces expériences donnent une méthode générale pour la synthèse des acides gras volatils. On sait que d'après les belles expériences de M. Berthelot et de M. Wurtz, on peut, en partant des éléments ou de substances inorganiques et organiques plus simples, obtenir par la synthèse divers hydrocarbures avec lesquels désormais il est possible, à l'aide de l'oxychlorure de carbone, d'obtenir les acides de la série des acides gras.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de M. Wurtz.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique; décomposition de l'ammoniaque, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

Oxyde de carbone. — L'appareil, dont l'auteur a fait usage, se compose essentiellement d'un tube de porcelaine qu'on peut chauffer à la température la plus élevée, et qui est traversé dans toute sa longueur par un tube métallique étroit maintenu à la température ordinaire au moyen d'un courant d'eau.

L'anneau cylindrique dans lequel circule le gaz mis en expérience se trouve ainsi composé de deux parois dont les températures peuvent différer de 1500°. Dans cet appareil, l'oxyde de carbone se *dissocie* en formant de l'acide carbonique et du charbon.

Acide sulfureux.— Si l'on fait traverser cet appareil que l'auteur appelle pour abréger, *tubes chaud et froid*, à une température de 1200° en-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 517.

viron par un courant d'acide sulfureux sec et absorbable par l'eau, on obtient, sans la moindre difficulté, une décomposition partielle de l'acide sulfureux en soufre et en acide sulfurique anhydre. Le tube métallique était en cuivre recouvert par la galvanoplastie d'une couche épaisse d'argent pur. Quand le courant a passé pendant quelques heures, on retire de l'appareil chaud et froid le tube d'argent fortement noirci et sulfuré à sa surface, et couvert en outre d'une couche d'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfureux, considéré jusqu'ici comme indécomposable par la chaleur, s'est donc *dissocié* à cette température en soufre qui s'est déposé sur l'argent et en oxygène qui, rencontrant l'excès d'acide sulfureux dans des circonstances déterminées plus loin, l'a transformé en acide sulfurique anhydre.

Il y a une ressemblance très-grande entre les décompositions ou combinaisons réalisées au moyen des tubes chaud et froid et les effets de l'étincelle électrique.

Ainsi l'acide sulfureux est décomposé par l'étincelle électrique de l'appareil de Ruhmkorff en soufre et en acide sulfurique. On le démontre au moyen de deux expériences bien simples. On remplit deux petits eudiomètres gradués d'acide sulfureux pur; dans l'un on met quelques gouttes de chlorure de baryum dissous dans de l'eau saturée d'acide sulfureux; dans l'autre on met de l'acide sulfurique monohydraté. On fait passer dans les deux tubes l'étincelle électrique pendant quelques jours, et l'on voit le mercure sur lequel reposent les deux eudiomètres monter jusqu'aux fils de platine, c'est-à-dire remplacer entièrement le gaz qui disparaît. Il se dépose une quantité notable de soufre sur le verre au sommet des éprouvettes, et l'acide sulfurique produit en même temps se dissout soit dans le chlorure de baryum, en y faisant naître un dépôt de sulfate de baryte, soit dans l'acide sulfurique monohydraté en le transformant en acide de Nordhausen. La première de ces expériences fait connaître la nature des produits formés, la seconde démontre que la vapeur d'eau fournie par la solution de chlorure de baryum n'intervient pas dans le phénomène.

Si l'on fait passer l'étincelle dans l'acide sulfureux sur le mercure et sans absorbant, le gaz se décompose partiellement, et il se dépose du soufre. Mais le phénomène s'arrête lorsque la tension de l'acide sulfurique anhydre prend une certaine valeur. Par suite la *tension de dissociation* à la température communiquée aux particules gazeuses par l'étincelle est considérable.

Quand on traite par l'étincelle 2 volumes d'acide sulfureux et 1 vo-

lume d'oxygène sur l'acide sulfurique monohydraté, les gaz se combinent entièrement et rapidement en produisant de l'acide sulfurique anhydre absorbé par l'acide monohydraté et sans dépôt de soufre. Cette expérience prouve que la production de l'acide sulfurique dans la dissociation de l'acide sulfureux est un phénomène secondaire qui suit la décomposition préalable de l'acide sulfureux en soufre qui se dépose et en oxygène qui se fixe à l'état naissant sur l'excès d'acide sulfureux.

Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique a résisté jusqu'ici à toutes les tentatives que l'on a faites pour le décomposer au moyen de la chaleur. Cela se conçoit facilement : d'abord, sa tension de dissociation aux températures élevées est manifestement très-faible, et le chlore se combine à l'hydrogène si facilement qu'on n'imagine pas que les éléments momentanément séparés sous l'influence de la chaleur puissent rester isolés pendant le refroidissement du gaz. Il a donc fallu recourir à un artifice que l'emploi des tubes chaud et froid permet de réaliser.

On amalgame le tube d'argent, ce qui produit à sa surface une couche miroitante dans laquelle le mercure ne doit entrer que pour une faible proportion. Ce métal ne s'attaque pas du tout au contact de l'acide chlorhydrique à la température de 360°, tandis qu'il absorbe le chlore avec une extrême facilité.

En introduisant du mercure toujours froid dans une atmosphère très-chaude contenant du chlore en liberté au milieu d'un grand excès d'acide chlorhydrique à la température de 360°, on a donc un réactif du chlore très-sûr et très-sensible. On a fait passer dans les tubes chaud et froid de l'acide chlorhydrique pur entre la paroi du tube de porcelaine chauffé vers 1500° et la surface d'un tube d'argent amalgamé maintenue à 10°. Au bout de quelques heures le mercure et même l'argent s'étaient légèrement chlorurés à la surface, car, en mouillant le tube amalgamé avec de l'ammoniaque, le tube a noirci et l'ammoniaque s'est emparé d'une petite quantité de chlorure d'argent. Il s'était donc formé du chlore, et dans une opération où l'on avait mis un soin particulier à construire des appareils clos avec une extrême perfection, on a recueilli quelques centimètres cubes d'un gaz inflammable qui renfermait une notable proportion d'hydrogène.

L'action de l'étincelle électrique sur le gaz chlorhydrique a conduit aux mêmes conclusions. En faisant passer à travers de l'acide chlorhydrique pur et sec contenu dans un eudiomètre plongeant dans le mercure, les étincelles d'un appareil de Ruhmkorff pendant 4 fois

24 heures, le volume a d'abord diminué et en même temps la surface du mercure s'est ternie en se recouvrant de chlorure, puis le volume est devenu invariable et l'altération du mercure a cessé.

		Quantité décomposée.
Volume de l'acide chlorhydrique	312	»
— du gaz après l'action	290	0,07
— de l'hydrogène	13	»
— — calculé	11	»

Oxyde de carbone. — Puisque l'oxyde de carbone se dissocie dans les tubes chaud et froid en formant de l'acide carbonique et du charbon, il en résulte que l'oxyde de carbone doit se transformer partiellement en acide carbonique, même en présence du charbon.

En effet, si l'on introduit dans un tube de verre taré une quantité pesée de noir de fumée pur, si l'on fait passer sur ce noir de fumée de l'oxyde de carbone pur et, enfin, qu'on recueille dans l'eau de baryte ou dans la potasse d'un tube de Liebig le gaz qui sort de l'appareil, on constate que le poids du tube à noir de fumée augmente sensiblement par suite du dépôt de charbon qui s'y produit et qu'une quantité correspondante d'acide carbonique se fixe dans les tubes absorbants. Cette dissociation est très-faible à la température de fusion du verre. Si l'on remplace le verre par la porcelaine et qu'on se contente de peser l'acide carbonique, on peut, à une température inférieure au point de fusion de l'argent, produire très-rapidement plusieurs décigrammes d'acide carbonique, en faisant passer 10 à 15 litres d'oxyde de carbone pur sur du noir de fumée calciné. Comme on sait d'ailleurs que l'acide carbonique peut se transformer partiellement en oxyde de carbone et en oxygène à une haute température, il en résulte qu'un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, qui traverse un tube de porcelaine chauffé au rouge, contient de l'oxyde de carbone.

L'étincelle électrique agissant à la manière des tubes chaud et froid, met ces phénomènes de dissociation en évidence. Elle servirait même à les mesurer si l'on savait la température qu'elle peut communiquer aux particules de gaz qu'elle traverse, température qui dépend nécessairement de la chaleur spécifique et de la densité du gaz.

En mettant dans un eudiomètre 220 volumes d'oxyde de carbone pur, et en faisant passer l'étincelle électrique pendant 72 heures, le volume se réduit à 217 vol. Dans ce gaz, la potasse indique 5 vol. d'acide carbonique, ce qui indique que la quantité d'oxyde de carbone décomposée par l'étincelle n'est que les 22 millièmes de la quantité totale.

La *tension de dissociation* de l'oxyde de carbone est donc excessivement faible à une température déjà fort élevée.

Mais cette tension est suffisante pour qu'on puisse, en la détruisant à chaque instant, obtenir la décomposition totale de l'oxyde de carbone; c'est ce qu'on réalise en introduisant une dissolution saturée de potasse au-dessus du mercure dans l'eudiomètre. Le gaz disparaît complétement en six fois 24 heures.

Acide carbonique. — La tension de dissociation de ce gaz à 1200° est déjà très-forte. En effet, la décomposition de l'acide carbonique par l'étincelle s'est effectuée de telle façon que le gaz a augmenté d'un septième de son volume après trois fois 24 heures, et comme cette augmentation indique que la moitié de l'acide carbonique a été décomposée, on voit qu'elle est égale aux 28 centièmes du volume employé. Le gaz restant contient :

		Rapport des volumes.
Oxygène	12,2	1
Oxyde de carbone	24,0	2
Acide carbonique	63,8	5
	100,0	

On rend la décomposition de l'acide carbonique complète en mettant une balle de phosphore à la surface du mercure dans l'eudiomètre. On obtient ainsi, au bout de quelques jours, au lieu d'acide carbonique, de l'oxyde de carbone pur ayant le même volume que le gaz employé.

Ammoniaque. — Lorsqu'on soumet du gaz ammoniac à l'action de l'étincelle pendant quelques heures jusqu'à ce que son volume paraisse exactement double, on n'observe pas d'absorption sensible en introduisant quelques gouttes d'eau dans l'eudiomètre; il semble donc que la décomposition a été complète. Mais si, au lieu d'eau, on fait passer quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux, une fumée très-légère trouble d'une manière manifeste le mélange d'azote et d'hydrogène provenant de la décomposition de l'ammoniaque. Cette transformation n'est donc pas absolue.

En faisant passer au travers de l'appareil chaud et froid un mélange bien purifié d'azote et d'hydrogène (obtenu par la décomposition de l'ammoniaque, au moyen du cuivre porté au rouge) et d'acide chlorhydrique gazeux en proportions à peu près équivalentes, on réussit à déposer sur le tube froid de très-petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ainsi se continue cette analogie frappante entre les effets produits

sur les corps composés ou sur les mélanges de gaz par l'étincelle électrique d'une part, et de l'autre par les tubes chaud et froid, les corps éprouvant, dans les deux cas, l'influence d'un refroidissement brusque après avoir été portés à la température la plus élevée.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les combinaisons hyponiobiques, par M. C. MARIGNAC (1).

L'étude des combinaisons du niobium présente encore bien des points douteux, malgré les longues recherches de l'illustre H. Rose. En particulier, la constitution atomique de l'acide hyponiobique et de l'acide niobique, considérés par ce savant comme appartenant aux groupes des sesquioxydes et des bioxydes, ne peut être adoptée que comme une hypothèse probable. De plus, le poids atomique 97,6 (H = 1, O = 16), admis par lui, d'après l'analyse du chlorure niobique, ne s'accorde pas avec celle du chlorure hyponiobique.

Le fluorure hyponiobique forme avec les fluorures basiques des composés très-variés, bien cristallisés, présentant entre eux des rapports de composition très-simples.

L'étude de ces rapports montre que ce fluorure renferme 3 atomes de fluor.

L'analyse de ces fluorures conduit à admettre le nombre 266 pour l'équivalent de l'acide hyponiobique; H. Rose lui attribue l'équivalent 243,2.

Ces fluorures doubles offrent l'isomorphisme le plus parfait avec les fluostannates et les fluotitanates. Partout la molécule du fluorure hyponiobique $HpNbFl^3$ remplace exactement une molécule de fluorure stannique $SnFl^4$ ou titanique $TiFl^4$.

L'isomorphisme, dans de telles conditions, serait le renversement de la loi de Mitscherlich, à moins que l'on n'admette l'une des deux hypothèses suivantes :

Si le radical du fluorure hyponiobique, si l'hyponiobium est bien, comme l'a cru H. Rose, un corps simple, modification allotropique du niobium, il faut admettre que les sous-fluorures inconnus SnFl, TiFl

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 234.

sont des radicaux composés jouant le rôle d'éléments métalliques, supposition qui ne paraît présenter aucune probabilité, ou bien, l'hyponiobium n'est pas un corps simple, et renferme, outre un atome métallique, un atome d'un métalloïde susceptible de remplacer le fluor comme élément isomorphe.

La nature de ce composé est mise en évidence par cette observation que les fluohyponiobates sont isomorphes non-seulement avec les fluotitanates, mais aussi avec les fluoxytungstates, et il est facile de voir que tous ces composés prennent des formules analogues si l'on admet que l'hyponiobium n'est autre chose qu'un oxyde de niobium NbO. Les fluohyponiobates ou fluoxyniobates offrent alors une composition intermédiaire entre celle des fluotitanates et des fluoxytungstates; on a en effet :

Sels de potasse TiK^2Fl^6,H^2O — NbK^2Fl^5O,H^2O — $WK^2Fl^4O^2,H^2O$
— cuivre $TiCu^2Fl^6,4H^2O$ — $NbCuFl^5O,4H^2O$ — $WCuFl^4O^2,4H^2O$.

Le chlorure hyponiobique devient un oxychlorure NbO^4Cl^3; l'acide hyponiobique Nb^2O^5, ou peut-être $(NbO)^2O^3$.

De cette formule et des nombres auxquels conduisent les analyses, M. Marignac déduit, pour le poids atomique du niobium, le nombre 93 environ, qui ne s'éloigne pas beaucoup de celui qu'avait donné H. Rose (97,6). Ce dernier ayant répété onze fois l'analyse du chlorure hyponiobique, n'a jamais pu obtenir de résultats conformes à la formule qu'il lui attribuait. La moyenne des analyses, assez concordantes d'ailleurs, lui a fourni 48,21 p. $^0/_0$ de chlore et 61,83 d'acide hyponiobique, tandis que son calcul exigerait 52,17 et 59,59. La formule $NbOCl^3$ exige 49,42 et 61,72.

Rien de plus facile que d'expliquer alors l'impossibilité de transformer le chlorure hyponiobique en chlorure niobique par l'action du chlore en excès, et l'insuccès de tous les essais tentés pour obtenir une suroxydation de l'acide hyponiobique.

Plusieurs anomalies signalées par H. Rose dans le cours de ses recherches trouvent leur explication dans l'hypothèse proposée par l'auteur.

Sur le poids moléculaire du protochlorure de mercure, par M. E. ERLENMEYER (1).

Parmi les chimistes, les uns attribuent au protochlorure de mercure la formule HgCl, les autres Hg^2Cl^2; l'auteur cherchant une solution à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 124. [Nouv. sér., t. LV.] Juillet 1864.

cette question a fait l'expérience suivante : Dans un matras à long col en verre très-peu fusible, on a introduit un tube ayant 3 fois la longueur du col. Ce tube fermé par un bout pénétrait jusqu'au milieu du matras et se trouvait rempli de mercure jusqu'à une hauteur de 2 pouces. On a chauffé dans ce matras du protochlorure de mercure pendant une demi-heure à une température assez élevée pour que le mercure du tube se mît à bouillir et que la vapeur ne se condensât qu'à 2 pouces au-dessus du niveau du liquide. Après le refroidissement, on a remarqué des globules de mercure sur la paroi extérieure du tube et dans le col du matras. On a nettoyé avec soin le tube et le matras pour enlever tout le mercure métallique; ensuite on a chauffé une seconde fois jusqu'à ce que le matras fût devenu entièrement transparent et qu'aucun produit volatil n'y restât condensé. On a laissé refroidir lentement et on a constaté un dépôt de mercure plus considérable que la première fois; en réunissant les globules métalliques, on a abtenu $0^{gr},0296$. A la naissance du col du matras, il s'était déposé des cristaux qu'on a broyés dans un mortier, puis agités pendant quelque temps avec de l'eau froide; on a trouvé qu'ils renfermaient du bichlorure de mercure.

Cette expérience, dit l'auteur, ne prouve pas que le chlorure de mercure ait pour composition H̶g^2Cl^2; on peut aussi bien lui attribuer la formule $\text{H̶g}Cl$, car $\text{H̶g}Cl + \text{H̶g}Cl$ peut donner $\text{H̶g} + \text{H̶g}Cl^2$; l'expérience n'autorise en aucune façon à admettre que toute la vapeur, qui donne le protochlorure de mercure est $\text{H̶g} + HgCl^2$. Si l'on parvenait à démontrer que le protochlorure *solide* est H̶g^2Cl^2, il pourrait très-bien se faire encore que la *vapeur* fût composée de $\text{H̶g}Cl + \text{H̶g}Cl$ et de $\text{H̶g} + \text{H̶g}Cl^2$; il faudrait obtenir une moitié de la vapeur sous forme de mercure métallique et l'autre à l'état de bichlorure pour démontrer que la vapeur de protochlorure est réellement H̶g^2Cl^2 (1).

Sur le cyanure de cuivre ammoniacal, par MM. H. SCHIFF et E. BECHI (2).

M. Lallemand a décrit un sel violet qui s'était déposé à la longue dans un bain de cuivrage obtenu en dissolvant du cyanure de cuivre dans un excès de cyanure potassique.

(1) M. Ch. Odling (voir *Journal of the Chemical Society*, t. II, p. 211) explique l'irrégularité de la densité de vapeur du protochlorure de mercure en admettant que H̶g^2Cl^2 à l'état de vapeur se décompose en 1 atome de mercure et 1 molécule de bichlorure de mercure; il s'appuie sur le fait observé par lui, qui consiste en ce qu'une feuille d'or se recouvre de mercure dans la vapeur de calomel et qu'il se forme du bichlorure en même temps. M. Erlenmeyer attribue cette réaction à l'affinité du mercure pour l'or et ne voit pas d'autre cause à cette décomposition.

(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 33.

Suivant ce savant, ce sel est blanc et doit sa couleur à une petite quantité de cyanoferrure de cuivre, qu'on peut en séparer par l'acide azotique.

Suivant MM. Schiff et Bechi, la matière colorante n'est pas le cyanoferrure de cuivre, car ce sel est insoluble dans l'acide azotique. La solution acide contient du cuivre et de l'ammoniaque, mais elle ne donne pas la moindre réaction avec les sels de fer. Le résidu blanc est du cyanure cuivreux. Le sel violet cristallise sans altération de la dissolution ammoniacale chaude, tandis que le ferrocyanure de cuivre devrait être décomposé par l'ammoniaque.

Pour reproduire le sel violet artificiellement, les auteurs ont étudié l'action de l'ammoniaque sur le cyanure cuivreux ; celui-ci absorbe le gaz sec en s'échauffant ; la poudre blanche qui en résulte est le cyanure de *cuprosonium*

$$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Cu\end{matrix}\right\}Cy.$$

Le sel, insoluble dans l'eau, donne une solution incolore avec l'ammoniaque chaude et privée d'air ; cette solution dépose de longues aiguilles blanches de cyanure ammoniacal.

Si l'on fait bouillir le cyanure cuivreux avec l'ammoniaque au contact de l'air, l'oxygène est absorbé. On laisse refroidir lorsque le liquide bleu se couvre de cristaux ; des feuillets brillants, d'un beau violet, ressemblant au sesquichlorure de chrome, ne tardent pas à remplir le liquide. Ils peuvent être lavés et desséchés au contact de l'air sans altération. Ce sel est le cyanure de cuprosonium contenant une petite quantité de cyanure de *cupriconium*

$$\left\{\begin{matrix}Cu^4\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Cy^2.$$

Les différentes préparations ont fourni des sels de couleur plus ou moins foncée, dont la composition varie entre

$$Az^2H^6CuCy^2,\ 20\ AzH^3CuCy \quad \text{et} \quad Az^2H^6CuCy^2,\ 8\ AzH^3CuCy.$$

Le sel violet foncé qui s'est déposé dans le bain de cuivrage correspond à cette dernière limite.

Tous ces sels violets sont probablement des mélanges des deux cyanures. Une combinaison chimique des deux sels se dépose en beaux prismes rectangulaires, lorsqu'on fait refroidir la solution bleu foncé que l'on obtient par une ébullition prolongée du cyanure cuivreux

avec l'ammoniaque au contact de l'air. Les cristaux d'un vert foncé qu'on obtient réfléchissent fortement la lumière ; leur composition est :

$$Az^2H^6GuCy^2,\ 4\ AzH^3GuCy.$$

En même temps il se forme un sel bleu qui ne peut pas être desséché sans décomposition. Il perd de l'ammoniaque, devient opaque, et le résidu d'un bleu sale correspond à la formule :

$$Az^2H^6GuCy^2,\ 2\ AzH^3GuCy.$$

On a trouvé la composition

$$KCy,\ 2\ GuCy + H^2O$$

à un sel blanc insoluble, cristallisé en prismes monoclines tronqués qui s'étaient formés dans le bain de cuivrage qui avait fourni le sel violet.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Études sur l'analyse immédiate des minéraux,

par M. G. LECHARTIER, ancien élève de l'École normale, agrégé préparateur de chimie à cette École (1). — (Extrait par l'auteur.)

Les analyses faites par un même chimiste sur les diverses variétés d'une même espèce minérale présentent souvent des différences considérables dans leurs résultats. La cause de ces différences doit résider dans le défaut de pureté des substances analysées. Une observation attentive des cristaux que l'on trouve dans la nature montre combien il est difficile d'obtenir une substance minérale isolée. Tantôt ces cristaux sont mélangés de matières étrangères, tantôt ils ont subi une altération plus ou moins profonde. Souvent les cristaux purs n'existent qu'en faible quantité dans des échantillons rares, et que l'on ne trouve que dans un petit nombre de localités. Toutes les fois que l'on pourra s'en procurer, ils serviront à déterminer la composition chimique qui sera la composition type de l'espèce. Mais il restera encore à démontrer que toutes les autres variétés qui ne se présentent pas avec le même degré de pureté ont une composition identique. De là, nécessité de purifier les cristaux sans les altérer. Il faut au moins, par une observation attentive des impuretés qui y sont mélangées, par leur analyse, montrer la

(1) *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, t. I (1864).

cause des divergences qui existent entre les résultats que l'on obtient et la composition du minéral type.

M. Ch. Sainte-Claire Deville, dans son grand travail sur les feldspaths, a prouvé combien il est important d'isoler par un triage minutieux la matière que l'on veut analyser. C'est en consacrant à cette opération un temps souvent très-long que ce savant a pu découvrir un lien chimique simple entre les nombreux minéraux de ce groupe, et faire rentrer dans un même cadre plusieurs variétés qui en avaient été séparées.

Sans ces précautions, on se trouve exposé, à la suite d'analyses faites avec le plus grand soin, sur des matières que l'on croit pures, à admettre des compositions différentes pour les diverses variétés d'une même substance, jouissant toutes des mêmes caractères cristallographiques, ou à admettre que deux corps, tels que la silice et l'alumine, sont isomorphes, sans que cette hypothèse soit justifiée par aucun des faits de la chimie. Le premier de ces résultats s'est produit pour la staurotide; le second pour les amphiboles. Ce sont ces difficultés que j'ai cherché à résoudre dans ce travail, qui a été exécuté au laboratoire de l'École normale supérieure. Élève de M. Henri Sainte-Claire Deville, j'ai cherché à appliquer ses leçons, et ses conseils ne m'ont jamais fait défaut pendant tout le cours de mon travail.

Procédés d'analyse.

J'ai suivi complétement la méthode d'analyse des silicates de M. H. Sainte-Claire Deville, décrite dans les *Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, t. XXXVIII, p. 5.

On a toujours vérifié la pureté des éléments isolés, et, en particulier, celle de la silice et de la magnésie. On dissout la silice dans l'acide fluorhydrique pur, obtenu, au moyen de la décomposition, par la chaleur, du fluorhydrate de fluorure de potassium cristallisé. On évapore lentement la liqueur fluorhydrique, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Les sulfates, restés seuls dans la capsule, sont calcinés au rouge, et le poids des oxydes est retranché du premier poids obtenu. Une opération semblable est effectuée sur la magnésie, que l'on dissout dans l'azotate d'ammoniaque.

Détermination du degré d'oxydation du fer dans les silicates.

Dans les procédés employés jusqu'à ce jour, on attaque le minéral par le borax ou l'acide borique, on le dissout dans un acide et on dose

dans la dissolution le protoxyde de fer au moyen d'une liqueur titrée d'hypermanganate de potasse. Dans cette opération il est indispensable de se mettre à l'abri des corps oxydants et des gaz réducteurs, ce qui présente une grande difficulté.

J'ai cherché un procédé qui permît de déterminer, au moyen de la balance, la quantité d'oxygène combiné au fer. Si l'on avait à faire cette détermination sur de l'oxyde de fer libre, il suffirait de réduire un poids donné d'oxyde sec dans un courant d'hydrogène. On pèse le fer, la différence donne le poids de l'oxygène. Soient :

p le poids de l'oxygène $\quad$ x le poids du sesquioxyde
f le poids du fer $\quad$ y celui du protoxyde.

Les quantités d'oxydes sont données par les deux formules

$$x = 10\,(p - {}^2/_7\,f) \qquad y = 9\,({}^3/_7\,f - p).$$

Il est des silicates sur lesquels l'hydrogène est sans action. La staurotide et l'augite sont dans ce cas. Pour d'autres, la réduction de l'oxyde de fer commence, mais elle n'est pas complète, mais si l'on chauffe dans un courant d'hydrogène le silicate mélangé avec la quantité de carbonate de chaux nécessaire pour le rendre attaquable par les acides, la réduction de l'oxyde s'opère complétement. Ce procédé présente l'avantage que l'on opère sur la matière même qui doit servir à l'analyse complète du silicate : elle s'effectue en même temps que l'attaque du minéral par la chaux.

L'oxygène se déterminant par une différence de poids, il faut éliminer tous les éléments volatils. On calcine le minéral au rouge dans un courant d'azote pur et sec. Si la substance renferme de l'eau, on peut la recueillir à la sortie du tube, et la peser.

Pour opérer la réduction de l'oxyde de fer, on mélange intimement la matière avec un poids connu de carbonate de chaux pur, et on introduit le tout dans une nacelle de platine, tarée préalablement dans un tube de verre fermé par un bouchon. On pèse le mélange, après l'avoir desséché à une basse température. La nacelle est portée, au moyen d'un chariot, au milieu d'un tube de platine que l'on chauffe sur un fourneau à gaz. On fait passer dans l'appareil un courant régulier d'hydrogène, qui se purifie en traversant un flacon rempli de fragments de potasse et un tube de verre renfermant de la mousse de platine chauffée à une température un peu inférieure à celle du rouge naissant.

A la température que peut donner le fourneau à gaz, il y a réaction entre le carbonate de chaux et le silicate; l'acide carbonique se dégage

et la réduction de l'oxyde de fer s'effectue. On continue l'action de l'hydrogène jusqu'à ce que le poids de la matière devienne constant. Un courant d'air sec oxyde rapidement le fer. On fond le mélange dans un creuset de platine, et le verre est analysé suivant la méthode ordinaire. Le poids du fer est déterminé dans l'analyse.

Staurotide.

Les premières analyses de ce minéral faites par Klaproth, celles de Thomson, de Collet-Descotils, de MM. Rosales et Losmeyer, ont mis en évidence les variations considérables qui existent dans les proportions relatives de ses éléments constituants. Dans les années 1844 et 1846 M. Jacobson a indiqué, pour représenter la constitution de la staurotide du Saint-Gothard, la formule $4R^2O^3,3Si^3$, en signalant les difficultés qu'il a rencontrées dans son analyse. Mais pour toutes les autres variétés de staurotide, la composition n'est plus constante, et les différences sont aussi grandes que dans les analyses précédentes.

M. Marignac est arrivé pour l'analyse de cristaux très-purs de staurotide du Saint-Gothard aux mêmes résultats que M. Jacobson.

En 1861, M. Rammelsberg a exécuté une série de dix analyses sur différentes variétés de staurotide. Il a observé la présence constante de la magnésie et du protoxyde de fer, et pour expliquer les différences obtenues dans les proportions de silice et d'alumine, il a admis que chaque cristal et même chaque portion de cristal possède une composition différente suivant les localités dans lesquelles on le prend, et que la staurotide est un mélange de divers silicates.

Les proportions de silice varient de 27 à 51 pour 100; celles d'alumine, de 35 à 55 pour 100; celles du sesquioxyde de fer, de 13 à 23 pour 100. En effet, les analyses faites sur les cristaux de staurotide tels qu'on les trouve dans la nature, conduisent à des compositions variables; mais par des purifications qui n'altèrent en rien le minéral on peut arriver, pour toutes les variétés de provenances diverses, non-seulement à la constance dans la composition, mais aussi à l'identité de propriétés physiques.

Avant la purification.

	I.	II.	III.			IV.	V.	VI.
			a	*b*	*c*			
Silice	»	36,30	54,15	48,57	46,21	49,39	41,36	»
Perte au feu	»	1,03	1,10	1,10	1,30	1,01	1,41	»
Densité	»			3,35		3,34	3,32	»

Après la purification.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silice	28,21	28,48	28,16	28,98	29,15	29,07
Perte au feu	1,50	1,50	1,55	1,43	1,49	1,30
Densité	3,75	3,74	3,75	3,70	3,76	»

I et II. Staurotide du Saint-Gothard. V. Staurotide de Quimper.
III et IV. Staurotide de Bretagne. VI. Staurotide de Bolivie.

I. Cristaux disséminés au milieu d'un schiste blanc, où ils étaient unis à des cristaux de tourmaline et de disthène. C'est la seule variété qui puisse fournir, à la suite d'un triage mécanique, des fragments de cristaux suffisamment purs pour que les résultats d'analyse soient concordants.

II. Staurotide enclavée au milieu d'un micaschiste jaunâtre avec des cristaux très-nets de grenat et de petits grains de tourmaline. Les cristaux, plus gros que les précédents, sont incomplets, irréguliers, sans transparence. Après un triage mécanique, on trouve une proportion de silice plus forte que dans le cas précédent.

III, IV, V et VI. Gros cristaux opaques. La quantité de silice varie d'un cristal à l'autre. La densité est plus faible que celle de la staurotide du Saint-Gothard.

Tous ces cristaux ne sont pas de la staurotide pure. La poudre, observée au microscope, est formée de deux espèces de fragments. Tous sont transparents; mais à côté de grains colorés en rouge, comme les grains de staurotide du Saint-Gothard, on voit un grand nombre de grains incolores, souvent même deux fragments différents sont soudés l'un à l'autre. Si l'on abandonne dans l'acide fluorhydrique un de ces gros cristaux, concassé en trois ou quatre morceaux, on trouve au bout de plusieurs jours qu'il a complétement changé d'aspect. Le cristal est alors spongieux, percé d'une multitude de trous et de canaux; il se désagrége entre les doigts. Les petits grains provenant de la désagrégation paraissent ternes et opaques; mais, au microscope, ils sont transparents, et leur surface est brillante. Il n'y a aucune différence avec les grains de staurotide pure du Saint-Gothard; ils ont même densité et même composition.

Particularités observées dans l'analyse de la staurotide.

La staurotide est attaquée par 90 pour 100 de son poids de carbonate de chaux. Le mélange fond difficilement. La dissolution dans l'acide

azotique du verre pulvérisé s'opère complétement. La silice gélatineuse est colorée en vert très-foncé.

Dans toutes les variétés de staurotides, j'ai pu observer la présence constante de l'acide titanique, que M. Jacobson y avait cherché sans succès.

La staurotide renferme de la magnésie et du fer à l'état de protoxyde, comme l'a indiqué M. Rammelsberg.

La présence de l'acide titanique, les changements qui en résultent dans la proportion de l'alumine, doivent amener des modifications dans la formule de la staurotide. Je m'occupe en ce moment de la déterminer.

Toutes les variétés de staurotide perdent, à une température voisine du rouge naissant, 1 et 1/2 à 2 p. $^0/_0$ de leur poids. Cette perte est due à de l'eau dégagée.

Amphibole.

Les amphiboles et les pyroxènes ont été l'objet de l'étude d'un grand nombre de chimistes. Dans les pyroxènes, le rapport de l'oxygène de la silice à l'oxygène des bases est celui de 2 à 1. Klaproth et Bonsdorff avaient admis pour les amphiboles le rapport de 9 à 4, un peu différent du précédent. En 1858, M. Rammelsberg a publié une série d'analyses (1) tendant à prouver l'identité de constitution chimique des deux groupes de minéraux.

Cette question est compliquée par la présence de quantités très-notables d'alumine et de sesquioxyde de fer dans plusieurs variétés de ces minéraux. La proportion d'alumine est différente d'une variété à l'autre. Elle s'élève, dans certains échantillons de *hornblendes*, jusqu'à 17 et 18 p. $^0/_0$; il est des *trémolites* qui n'en renferment pas.

Il est important de rechercher quel est le rôle de l'alumine dans ces minéraux. Est-elle un élément accidentel à l'état d'impureté dans le silicate, ou fait-elle partie constituante de l'amphibole, et, dans ce dernier cas, est-elle isomorphe avec la silice?

M. Rammelsberg (2) arrive à ce résultat que les hornblendes renferment toujours du sesquioxyde de fer, de la potasse et de la soude; considérant l'alumine comme acide et le sesquioxyde de fer comme base, il représente la composition de toutes les variétés de hornblendes par une formule identique à celle des pyroxènes.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 273.
(2) *Ibid.*, *ibid.*, p. 435.

Si l'alumine entre dans la constitution de l'amphibole comme élément isomorphe de la silice, elle doit jouer le même rôle dans toutes les variétés; dans tous les cas, il doit y avoir substitution d'alumine à une quantité équivalente de silice. On s'explique alors difficilement pourquoi M. Rammelsberg, considérant toujours l'alumine comme acide dans les hornblendes, la considère comme base dans les trémolites, qui n'en renferment que 1 et 1/2 et 2 p. $^0/_0$. Il n'est pas indifférent, en effet, de la compter d'une manière ou d'une autre. L'alumine est riche en oxygène; suivant qu'on ajoute cette proportion d'oxygène à l'oxygène de l'acide ou à l'oxygène de la base, on modifie d'une manière notable le rapport de ces deux quantités.

Il existe des analyses d'une multitude d'échantillons différents d'amphibole. Or, lorsqu'on passe d'un échantillon à l'autre, on observe des variations dans les proportions de silice et d'alumine; ces variations peuvent être dues à des causes accidentelles, différentes dans chaque cas; il est souvent difficile de se rendre compte de leur influence. Il est donc naturel de chercher si les diverses parties d'un même échantillon ne pourraient pas donner les variations que l'on observe dans une série d'échantillons différents. Si en diminuant la quantité d'alumine, sans altérer le minéral, on trouve qu'il y a toujours remplacement de la silice par l'alumine dans le rapport de leurs équivalents, on obtient une chance de plus en faveur de l'hypothèse de l'isomorphisme de ces deux corps. Si l'hypothèse ne peut résister à cette vérification, elle doit être abandonnée.

En suivant cette marche, j'ai passé en revue un certain nombre de variétés d'amphiboles (1). Je me suis toujours préoccupé de l'influence que pouvaient exercer sur les résultats de l'analyse les matières étrangères qui sont mélangées au minéral.

Trémolite de Saint-Gothard.

Trois échantillons différents ont été analysés; ils sont formés de longs prismes parallèles, accolés les uns autres dans le sens de leur longueur et implantés sur une gangue de dolomie. Les cristaux séparés mécaniquement de la gangue ont été mis au contact de l'acide chlorhydrique étendu.

Après cette opération, les plus petits fragments de cristaux observés

(1) Je dois le plus grand nombre des échantillons analysés à l'obligeance de M. Des Cloizeaux et de M. Friedel, auxquels j'adresse ici tous mes remerciements.

au microscope avaient conservé toute leur transparence. Le minéral n'avait donc pas été altéré. L'expérience suivante montre combien cette purification par un acide est nécessaire. Des cristaux mesurables, transparents, isolés dans un triage fait avec le plus grand soin et sur lesquels il était impossible de reconnaître aucune trace de matière étrangère, placés dans de l'eau acidulée, ont laissé dégager des bulles d'acide carbonique. La liqueur renfermait 0,47 p. % de leur poids de chaux.

Voici les résultats de deux analyses :

			Proportion d'oxygène.			
	I.	II.	I.		II.	
Silice	59,24	58,80	31,59	»	31,35	»
Chaux	12,85	12,22	»	3,67	»	3,49
Magnésie	24,02	24,12	»	9,61	»	9,65
Prot. de manganèse et de fer	2,62	3,00	»	0,58	»	0,66
Alumine	8,39	0,31	»	0,18	»	0,14
Perte au feu	2,04	1,20	»	»	»	»
	101,16	99,65		14,04		13,94
Rapports			2,25		2,24	

Ces cristaux portés à la température de fusion du carbonate de soude ne laissent rien dégager, et leur transparence n'est pas altérée. A une température plus élevée, inférieure cependant à celle de leur fusion, il se dégage de l'eau et les aiguilles prismatiques deviennent complétement opaques et d'un blanc laiteux. La perte varie de 1,5 à 2 p. %. Ce phénomène est constant pour toutes les variétés de trémolite. Dans certaines variétés on a constaté la présence du fluor, plusieurs n'en renferment pas.

L'alumine n'existe dans ces variétés qu'en proportions très-faibles, qui ne paraissent avoir aucune relation avec les quantités de silice.

Trémolite de Norwége.

Dans les trémolites de Gillebeck, de Finlande, la proportion d'alumine est plus considérable; mais par des triages et des purifications, on fait disparaître presque complétement l'alumine. La proportion de chaux diminue pour devenir égale à celle qui existe dans la trémolite du Saint-Gothard.

Une série de cinq analyses a été effectuée sur la trémolite de Gillebeck, à divers états de pureté. Si, pour chaque analyse, on fait le calcul du rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène des bases dans

chacune des hypothèses où l'alumine doit être comptée avec la silice ou les bases, on obtient des nombres qui se rapprochent de plus en plus, et entre lesquels doit nécessairement se trouver compris le rapport véritable. Or, l'un de ces nombres est toujours supérieur à 9/4, l'autre s'en rapproche de plus en plus. Voici les nombres trouvés :

3,31	2,37	2,39	2,42	2,28
2,11	2,16	2,20	2,24	2,23

L'étude des cristaux de trémolite de Norwége montre combien ces matières peuvent être impures. On la trouve sous forme de gros cristaux, dont les angles sont très-nets; mais ils sont pénétrés jusqu'au centre de calcaire grenu, de lamelles de mica et de grains de pyrite. Il est facile de comprendre que les analyses faites sur des cristaux non purifiés ne peuvent conduire à aucun résultat exact. Lorsque le cristal est impur, la perte par la chaleur s'élève jusqu'à 3,44 et 5,61 p. $^0/_0$; la proportion de chaux devient 14,73 et 16,33, celle d'alumine devient très-forte; on y trouve de la potasse, de la soude, de la lithine. Après purification, en choisissant des fragments transparents, on arrive au même rapport que dans les analyses précédentes; l'alumine et les alcalis disparaissent, la proportion de chaux devient constante.

Actinote.

Une série d'analyses faites sur quatre variétés d'actinote ont conduit à des résultats identiques aux précédents. En comparant les résultats obtenus dans toutes ces analyses aux résultats obtenus par M. Rammelsberg, on trouve que la proportion de silice est peu différente; il en est de même pour la chaux. Les divergences existent surtout pour la magnésie dont j'ai toujours trouvé la proportion plus faible. Les trémolites les plus pures du Saint-Gothard renferment toujours du manganèse dont la présence n'y avait pas encore été signalée.

La densité varie de 2,98 à 3,02. La proportion de chaux est constante. L'oxygène qu'elle contient est le tiers de l'oxygène des autres protoxydes. Les proportions de magnésie varient davantage, cette base pouvant être remplacée par les protoxydes de manganèse et de fer. La proportion de silice diminue en même temps que la proportion de magnésie. Toutes les variétés d'amphibole éprouvent par la calcination une perte variant de 1 et 1/2 à 2 p. $^0/_0$. Cette perte constante distingue nettement l'amphibole du pyroxène, qui, dans beaucoup de cas, ne renferme pas des matières volatiles.

Hornblende de Norwége.

Ces cristaux sont impurs et mélangés, jusque dans leurs parties les plus intimes, de matières étrangères. Des cristaux paraissant purs, attendu qu'on n'apercevait à la surface aucune trace d'impureté, ont été chauffés, dans un tube de platine, à une température inférieure à celle de leur fusion. Ils se sont alors soudés l'un à l'autre par des globules fondus, presque blancs; le cristal est devenu poreux. Il s'est produit un véritable phénomène de liquation. Ces cristaux ont été purifiés en faisant agir sur eux successivement de l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique étendu.

Sept analyses ont été faites sur des cristaux à des degrés de pureté très-variables. Toujours, à mesure que la matière analysée est plus pure, la proportion d'alumine diminue; mais tandis que l'alumine peut varier de 16,5 à 9,6, la silice ne varie que de 39,56 à 40,94, de sorte que si l'on calcule la série des rapports en ajoutant toujours l'oxygène de l'alumine à l'oxygène de la silice, on obtient des nombres variant de 2,42 à 1,82. Dans l'intervalle, on en trouve même qui correspondent presque exactement soit au rapport du pyroxène, soit à celui de l'amphibole.

L'hypothèse de l'isomorphisme de la silice et de l'alumine ne peut donc pas expliquer les variations que l'on observe entre les proportions d'alumine et de silice dans les différentes variétés d'amphibole.

Dosage de l'acide carbonique dans la météorite d'Orgueil,
par M. S. CLOEZ (1).

Lorsqu'on traite cette pierre charbonneuse délayée dans l'eau par l'acide chlorhydrique faible, il y a une légère effervescence due au dégagement d'un mélange gazeux contenant de l'acide sulfhydrique et de l'acide carbonique.

Afin de rendre évidente l'existence de ce dernier acide, on a fait absorber le gaz débarrassé d'acide sulfhydrique par de l'eau de baryte, et on a recueilli sur un petit filtre le précipité formé, en évitant l'absorption de l'acide carbonique de l'air.

8 grammes de météorite ont donné $0^{gr},046$ d'acide carbonique, soit $0^{gr},0057$ par gramme de matière; donc la portion de matière analysée contient un peu plus de 1/2 p. % d'acide carbonique.

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 830.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la séparation de l'oxyde de cérium de ceux de lanthane et de didyme, par **M. O. POPP** (1).

L'auteur indique le moyen suivant pour séparer l'oxyde de cérium de ceux de lanthane et de didyme. On les dissout dans l'acide chlorhydrique et on chasse la plus grande partie de l'acide par l'évaporation, on étend la dissolution avec de l'eau, on ajoute une certaine quantité d'acétate de soude et on fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation. La solution se colore en jaune sans qu'il se forme de dépôt. En faisant bouillir pendant quelque temps, le cérium seul et en totalité se dépose sous forme de précipité jaune clair. Lorsqu'il y a beaucoup d'acide acétique libre, le précipité disparaît pendant le refroidissement et apparaît de nouveau pendant l'ébullition. On le jette encore tout chaud sur un filtre et on lave avec de l'eau bouillante. La liqueur filtrée ne doit présenter que la couleur du didyme et ne pas se troubler lorsqu'on la fait chauffer, car alors elle renfermerait encore du cérium.

On peut modifier ce procédé de la manière suivante : on neutralise incomplétement la dissolution des trois oxydes, lorsqu'elle renferme de l'acide libre, afin qu'il ne se produise pas de précipité. On y ajoute une quantité suffisante d'acétate de soude et un excès d'hypochlorite de soude, et on fait bouillir pendant quelque temps.

Si en ajoutant de l'hypochlorite de soude à la liqueur filtrée, et en la faisant chauffer, elle se trouble, il est nécessaire de recommencer l'opération, afin de précipiter le cérium en totalité.

Ce procédé s'applique aussi bien à l'analyse qualitative qu'à l'analyse quantitative.

Le précipité jaune clair d'oxyde de cérium est hydraté; lorsqu'on le dessèche, son volume diminue et il se forme une masse d'un jaune brun, translucide, qui est facilement réduite en une poudre jaune clair. L'auteur pense que c'est un peroxyde qui a pour formule CeO^2. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement de chlore et fournit une dissolution d'un jaune de safran foncé; par l'ébullition, il se forme un chlorure incolore.

Les acides azotique et sulfurique concentrés le dissolvent en donnant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 359. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

une liqueur d'un jaune rougeâtre; ces dissolutions ne se décolorent pas par l'ébullition. Les acides faibles n'ont pas d'action à froid; l'acide acétique dissout l'oxyde hydraté encore humide. Chauffé à une température modérée avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme du sulfate de protoxyde de cérium. Chauffé seul, le peroxyde devient incandescent et se transforme en un oxyde brun foncé.

Protoxyde de cérium, CeO. — Pour obtenir le protoxyde de cérium, on précipite le sulfate de protoxyde par de l'acide oxalique, on calcine l'oxalate formé et on chauffe l'oxyde dans un courant d'hydrogène. Il constitue une poudre blanche qui, à l'air, prend une teinte rouge.

Oxyde de cérium, Ce^2O^3. — On obtient cet oxyde en dissolvant le peroxyde à chaud dans l'acide azotique concentré et en précipitant par l'ammoniaque. L'hydrate ainsi formé lorsqu'il est en suspension dans la liqueur, possède une couleur rouge de chair clair; après le dépôt, et vu sous une plus grande masse, il présente une coloration d'un rouge violet sale. L'hydrate calciné donne un oxyde rouge brun foncé, presque brun noir, qui, réduit en poudre, est rouge brun. Cet oxyde n'est pas attaqué par les acides les plus énergiques; les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique concentrés et bouillants ne le dissolvent pas. Ce n'est qu'à la longue que l'oxyde en poudre fine, mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, se transforme en oxyde anhydre d'un jaune d'ocre foncé; en ajoutant de l'eau avec précaution, il se dissout complétement et il se forme un liquide jaune d'or.

Ce sulfate d'oxyde de cérium, lorsqu'il est neutralisé, donne avec le sulfate de potasse un précipité cristallin d'un jaune clair, peu soluble dans l'eau, mais plus soluble dans les acides. Lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans une solution de sel d'oxyde de cérium, il se dépose du soufre, l'oxyde se transforme en protoxyde et la dissolution, colorée en jaune intense, devient presque incolore.

En calcinant autant que possible à l'abri de l'air l'oxalate de protoxyde de cérium dans un tube de verre fermé à l'un de ses bouts, on obtient du cérium sous forme d'une poudre métallique d'un gris noir. Le cérium, à une température peu élevée, devient incandescent et se tranforme en oxyde rouge. L'eau ne semble pas exercer d'action oxydante sur lui.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les alcools thalliques, par M. LAMY (1).

Les alcools éthylthallique $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Tl\end{matrix}\right\}O^2$ et amylthallique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\Tl\end{matrix}\right\}O^2$ sont liquides à la température ordinaire. Leurs densités respectives à 0° sont 3,55; 2,465. Leurs indices de réfraction à 20° sont 1,678 et 1,572 (raie D du spectre).

L'alcool méthylthallique est soluble.

Les indices de réfraction correspondant aux raies B et H de l'alcool éthylthallique sont 1,661 et 1,769, dont la différence qui mesure le pouvoir dispersif, est 0,098, tandis que la différence des indices correspondants du sulfure de carbone (1,614 et 1,693), mesurés à la même température, est seulement 0,079, soit de 0,019 inférieure à la précédente.

L'alcool éthylthallique est donc le plus dense, le plus réfringent et, en même temps, le plus dispersif pour la lumière de tous les liquides connus.

Le même liquide se prend en masse cristalline vers — 3°, tandis que l'alcool amylthallique ne se congèle pas à — 20°.

L'un et l'autre se décomposent à la distillation.

Tous trois brûlent à l'air avec une flamme verte et laissent pour résidu de l'oxyde noir de thallium et des gouttelettes de métal. Ils sont solubles dans l'alcool correspondant et dans l'éther ordinaire; leur solution éthérée dépose peu à peu du protoxyde de thallium si l'éther est aqueux ou s'il est exposé à l'air.

Le chloroforme les dissout également, mais la solution se trouble, jaunit et dépose du protochlorure de thallium cristallisé. L'eau, l'air humide, les acides les décomposent en régénérant l'alcool correspondant. L'acide carbonique paraît former avec eux un composé solide et défini.

Le sulfure de carbone les attaque en donnant divers composés.

Pour préparer l'alcool éthylthallique, on place sous le récipient de la machine pneumatique, dans un vase large, un grand excès d'alcool absolu et, au-dessus de ce liquide, des feuilles minces de thallium soutenues par une toile métallique. Le vide étant fait, on fait arriver

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 780.

dans le vase de l'oxygène pur et sec; si la température est de 20° à 25°, le thallium se transforme en une huile dense qui tombe au fond de l'alcool.

Pour préparer l'alcool amylthallique, on mélange équivalent à équivalent, de l'alcool amylique et de l'alcool éthylthallique et on distille le mélange à une température inférieure à 140°.

Enfin, on obtient l'alcool méthylthallique sous forme d'un précipité blanc grenu en versant un excès d'alcool méthylique sur l'un des deux autres alcools.

Note sur les combinaisons de l'allylène avec l'iode,
par M. LIEBERMANN (1).

Lorsqu'on traite l'allylénure d'argent par une solution éthérée d'iode, il se forme une huile volatile d'une odeur très-désagréable qui est de l'iodure d'allylène G^3H^3I. En laissant ce composé pendant quelque temps en contact avec de l'iode, il se transforme en $G^3H^3I^3$; cette combinaison cristallise en belles aiguilles larges, incolores et sans odeur.

Affinité de la caséine pour les acides et composés qui en résultent,
par MM. MILLON et A. COMMAILLE (2).

La caséine se combine de la manière la plus nette aux acides minéraux et organiques. Les auteurs ont obtenu le chlorhydrate, le chloroplatinate, le sulfate, le chromate, l'azotate, le phosphate, l'arséniate et l'oxalate. Cette affinité s'exerce directement entre la caséine, dissoute à la faveur d'un alcali, et les acides étendus. Ces combinaison sont insolubles et se précipitent sous forme d'un coagulum qui es soluble dans un excès d'acide. Les acides citrique et tartrique sont aptes à redissoudre le coagulum. L'acide cyanhydrique et le tannin ne coagulent pas la solution alcaline de caséine. L'acide combiné n'obéit pas aux lois de double échange. Cependant l'action des acides libres sur les combinaisons acides de la caséine offre la particularité de déplacer l'acide combiné.

Pour préparer ces composés, on précipite par l'acide acétique le lait étendu de 4 volumes d'eau. Le coagulum est reçu sur une toile, exprimé, délayé dans l'eau à trois reprises, et chaque fois exprimé de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 123. [Nouv. sér., t. LV.] Juillet 1864.

(2) *Comptes rendus*, t. L, p. 118.

nouveau. On l'arrose avec de l'alcool, on retire l'alcool par filtration, et l'on termine en introduisant le coagulum dans un digesteur avec de l'éther pur et anhydre. On dissout cette caséine dans une solution faible de soude caustique, puis on fait tomber cette dissolution dans l'acide, préalablement dilué, auquel la caséine doit se combiner. Le coagulum est alors exprimé, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, redissous dans la soude, et enfin précipité une seconde fois par l'acide, puis lavé.

Les auteurs terminent en donnant les formules des principaux composés qu'ils ont obtenus.

Note sur les sucrates de chaux, par **M. Eugène PELIGOT** (1).
Note sur le même sujet, par **MM. BOIVIN** et **LOISEAU** (2).
Rapport sur ce mémoire, par **M. Pelouze** (3).

D'après M. Peligot, en précipitant par l'alcool une dissolution de sucrate de chaux à laquelle on ajoute un excès de sucre, on obtient le sucrate monobasique $CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$.

La quantité de chaux dissoute par une dissolution de sucre augmente avec la densité de cette solution, sans atteindre toutefois les rapports exigés par le sucrate bibasique $2CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$.

En soumettant à l'action de la chaleur les diverses dissolutions de sucrate de chaux, elles se coagulent ou se troublent en raison de la précipitation du sucrate tribasique, $3CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$.

MM. Boivin et Loiseau croient avoir obtenu un composé formé d'équivalents égaux de sucre et de chaux, en faisant réagir cette base sur une dissolution bouillante de sucre; ce composé différerait des sucrates obtenus à une basse température par la propriété de ne pas se troubler à l'ébullition.

M. Pelouze, par de nombreuses expériences, s'est assuré que vers 100° l'eau sucrée ne dissout qu'une très-minime quantité de chaux; ainsi 1 litre d'eau contenant 100 grammes de sucre ne dissout pas plus de 3 grammes de chaux, si l'on filtre à 100°. Il ne se forme donc pas dans ces circonstances un sel défini; il est tout naturel que cette liqueur sucrée et calcaire ne se trouble pas à l'ébullition, puisqu'elle a subi cette température dans sa préparation. On sait d'ailleurs qu'il suffit d'ajouter du sucre à une dissolution quelconque de sucrate pour l'empêcher de se coaguler.

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 930.
(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 959.
(3) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 1073.

Contrairement à l'assertion de M. Peligot, MM. Boivin et Loiseau admettent que l'on n'obtient pas de sucrate monobasique par l'action de la chaux sur le sucre à froid, mais qu'on produit ainsi du sucrate bibasique, et ils ajoutent qu'il suffit pour cela d'opérer avec des mélanges refroidis à 0° et filtrés un grand nombre de fois sur de la chaux.

M. Pelouze n'est pas parvenu à atteindre ce terme de saturation, mais il donne un moyen certain de préparer facilement à l'état de pureté le sucrate bibasique, moyen signalé implicitement dans le passage suivant du mémoire de MM. Boivin et Loiseau :

« Le sucrate tribasique est soluble à froid dans l'eau sucrée, il abandonne alors 1 équivalent de chaux pour reconstituer le sucrate bibasique. »

Voici comment M. Pelouze met à profit cette réaction pour préparer ce sel :

On coagule par la chaleur une dissolution de sucrate, on la jette sur un filtre, et on lave plusieurs fois à l'eau bouillante le sucrate tribasique. Ce précipité, encore humide, est mêlé soit avec de l'eau sucrée, soit avec une dissolution de sucrate de chaux, obtenue directement avec un excès de chaux et de l'eau sucrée à 10, 15, 20 p. °/₀ de sucre.

On porte le mélange à l'ébullition et on l'abandonne ensuite au refroidissement. Le lendemain seulement on le filtre pour le débarrasser de l'excès de sucrate tribasique, et l'on a une dissolution dans laquelle le sucre et la chaux sont dans le rapport de 2 à 1.

Ce sucrate bibasique se dédouble dans l'eau bouillante, comme toutes les solutions de chaux dans le sucre, faites à froid, en sucre et en sucrate tribasique, comme l'a annoncé, depuis 1858, M. Peligot.

M. Pelouze s'est assuré enfin, comme l'avaient admis MM. Boivin et Loiseau, que les dissolutions de sucre, saturées complétement ou incomplétement par la chaux, forment avec l'alcool un précipité de sucrate bibasique.

Sur les sucrates de chaux, par MM. BOIVIN et LOISEAU (1).

Les auteurs donnent le moyen suivant pour la préparation directe du sucrate bibasique.

On verse rapidement un excès de chaux éteinte et tamisée dans une dissolution de sucre, en opérant à la température ordinaire dans un vase fermé, pour éviter l'action de l'acide carbonique. Après l'avoir agité quelque temps, le mélange est jeté sur un filtre pour enlever

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 164.

l'excès de chaux, et le liquide filtré est placé dans un bain de glace. Au bout d'un temps qui varie avec la quantité de chaux dissoute, un trouble se manifeste d'abord, et il se forme peu à peu un dépôt plus ou moins abondant, et d'aspect cristallin.

Ce corps est du sucrate bibasique de chaux que l'on sépare de ses eaux-mères par filtration, et que l'on purifie par des lavages abondants avec de l'eau distillée froide.

La solubilité du sucrate bibasique de chaux dans l'eau est faible; elle est d'environ 3 p. $^0/_0$ du poids de l'eau employée, mais elle est très-considérable dans les dissolutions sucrées, et ce sel se redissout entièrement dans ses eaux-mères vers 35°.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur le magnésium, par **M. E. FRANKLAND** (1).

Dans les années 1807 et 1808, Davy, faisant au laboratoire de l'Institut Royal des Recherches sur les agents chimiques de l'électricité, fit la découverte des métaux, des alcalis et des terres alcalines. Il avait certainement la conscience de l'importance de sa découverte au point de vue scientifique, mais il ne pouvait prévoir que ces métaux, obtenus si péniblement et en si petite quantité, deviendraient un jour l'objet d'une fabrication industrielle.

La découverte de Davy démontre pour la millième fois la valeur des progrès faits dans les sciences abstraites. Combien de fois n'a-t-on pas vu une de ces découvertes devenir pour l'industrie un levier de progrès? Combien de fois encore n'a-t-on pas vu un fait scientifique isolé, considéré par le plus grand nombre des hommes comme dénué d'importance pratique, acquérir une grande valeur sous la tutelle des industriels éclairés, qui ont pour mission d'appliquer aux choses utiles les résultats des travaux philosophiques!

L'extraction du magnésium, l'un des métaux découverts par Davy, étudié par MM. Bunsen, en Allemagne, Deville et Caron, en France, Mathiessen et Sonstadt, en Angleterre (2), a été peu à peu amenée à

(1) Article publié par *the Journal of gaz lighting* de Londres, 21 fév. 1865 (traduction autorisée).

(2) Il convient de rappeler ici le travail de M. Bussy qui, en appliquant la

des procédés manufacturiers, qui ont mis à même de juger l'importance de cette découverte pour la production d'une lumière susceptible d'applications spéciales, si toutefois on ne peut pas arriver à l'utiliser généralement pour l'éclairage. Les matières qui contiennent du magnésium sont des plus abondantes parmi celles qui composent la croûte solide de notre globe. Les eaux de l'Océan en contiennent aussi une grande quantité à l'état de sulfate et de chlorure. La dolomie ou calcaire magnésien contient de grandes quantités de magnésium. Cette substance, qui a servi à la construction du Palais du Parlement contient exactement 12 % de magnésium. On peut encore citer beaucoup de minéraux magnésifères, tels que la stéatite, le talc, l'asbeste, etc. On extrait actuellement ce métal du chlorure de magnésium, mais on obtient difficilement ce sel dans un état de pureté appropriée à une réduction facile. MM. Deville et Caron l'obtiennent pur en formant d'abord un chlorure double de magnésium et d'ammonium, qu'ils calcinent ensuite jusqu'à fusion de la masse dans le creuset (1).

On se sert du chlorure d'ammonium pour empêcher la décomposition par l'eau du chlorure de magnésium, qui aurait lieu en évaporant à sec une dissolution de magnésie dans l'acide chlorhydrique. En chauffant le chlorure double, le chlorure d'ammonium se volatilise au-dessous du rouge; on prolonge cependant l'opération pour faire disparaître les dernières traces de ce sel, dont la présence influerait d'une manière fâcheuse sur les propriétés du magnésium. M. Sonstadt a récemment vaincu la difficulté en remplaçant le chlorure d'ammonium par le sel marin ordinaire. Il recommande d'évaporer à sec dans un vase d'argent le mélange des deux chlorures exempts de sulfates; puis on porte la matière tout à fait sèche dans un creuset de platine légèrement couvert, et l'on chauffe au rouge vif. Lorsque la masse est en fusion tranquille, l'opération est terminée; on coule alors la masse liquide dans un récipient en fer, bien décapé et bien sec.

La substance ainsi obtenue est dans de bonnes conditions pour être soumise à la réduction. On l'introduit avec le cinquième de son poids de sodium dans un creuset en fer hermétiquement fermé, et l'on chauffe jusqu'au rouge. On retire alors le creuset du feu, et on le laisse couvert jusqu'à refroidissement complet. On retire alors la matière contenue et on la lave avec de l'eau froide jusqu'à ce que les sels qui englobent le magnésium soient dissous; puis on place la masse sur

méthode de M. Woehler, a obtenu le premier des quantités très-appréciables de magnésium en faisant réagir le sodium sur le chlorure de magnésium. F. L.

(1) C'est la méthode déjà indiquée par M. Liebig. F. L.

une plaque poreuse, et on dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100° C. Le magnésium ainsi obtenu doit être purifié par la fusion avec du chlorure de magnésium parfaitement pur, soit par distillation dans une atmosphère d'hydrogène.

Il est bien évident qu'actuellement la métallurgie du magnésium comporte des opérations compliquées et même difficiles; mais il est présumable que de nouvelles recherches amèneront la découverte d'un procédé simple et facile, basé sans doute sur la volatilité du magnésium, et qui fournirait ce métal à l'état de pureté par une seule chauffe, comme cela est pratiqué pour l'extraction du zinc. En effet, les caractères chimiques des deux métaux présentent de grandes analogies, et la métallurgie du zinc servira certainement de guide dans tous les essais faits pour simplifier celle du magnésium.

Le magnésium est un métal brillant presque aussi blanc que l'argent, un peu cassant à la température ordinaire, mais malléable à une température un peu inférieure au rouge. Sa densité est de 1,74; ainsi, à volume égal, il est un peu plus léger que l'ivoire. Il entre en fusion au rouge; il se volatilise à peu près à la même température que le zinc; il conserve son brillant dans un air complétement sec, mais il le perd immédiatement lorsqu'il est placé dans une atmosphère humide; il se recouvre alors d'une couche de magnésie. Sa propriété la plus importante est la facilité avec laquelle il s'enflamme; les phénomènes de sa combustion offrent le plus grand intérêt au point de vue des applications.

Le magnésium, à l'état de fil plat, s'enflamme à l'air lorsqu'il est chauffé au rouge, et produit, en brûlant, une lumière d'un blanc un peu bleuâtre dont l'éclat est éblouissant. La lumière d'une bougie ou d'une lampe à alcool suffit pour enflammer un fil de magnésium, mais la combustion peut être interrompue, lorsque le fil arrive à sa fin, jusqu'à ce que celui qui le remplace ait pris feu. On obvie à cet inconvénient en tenant le fil continuellement en contact avec la flamme d'une petite lampe à l'esprit, qui rallume le magnésium aussitôt qu'il s'éteint.

Le fil brûle mieux lorsqu'il est incliné sous un angle d'environ 45°.

Les conditions d'une combustion continue du fil ont été assurées au moyen d'une lampe et d'un mécanisme spécial qui pousse d'une manière continue le fil de magnésium dans la flamme d'une lampe à alcool.

La lampe mentionnée par M. Frankland est disposée pour brûler 3 fils simultanément. Mais il est clair qu'on peut augmenter ou dimi-

nuer, à volonté, le nombre des porte-fils et, par suite, celui des fils eux-mêmes. Pour que la lampe fonctionne seule il suffit de remplacer la manivelle de l'appareil par un mouvement d'horlogerie qui fait avancer progressivement le fil dans la flamme. Un plateau inférieur à la lampe sert à recevoir les résidus de la combustion du magnésium. La lampe est placée au foyer d'un réflecteur métallique concave.

Tels sont les moyens employés, jusqu'à ce jour, pour tirer parti de ce métal précieux, comme source de lumière.

Maintenant, étudions les applications du magnésium à l'éclairage, puis à la photographie. Lorsqu'on analyse la lumière du magnésium à l'aide d'un prime, on reconnaît que le spectre fourni présente toutes les couleurs; cette lumière est semblable à la lumière électrique, à celle du gaz ou des bougies, mais différente de celle du soleil ou de la lumière mercurielle de Way qui donnent un spectre continu. Pour la lumière du magnésium il y a prépondérance des rayons les plus réfrangibles du spectre, aussi cette lumière présente-t-elle une teinte bleuâtre, qui n'est cependant pas assez marquée pour constituer une objection sérieuse pour l'application à l'éclairage.

Le spectre continu, fourni par la lumière du magnésium, prouve qu'elle peut reproduire toutes les couleurs des objets qu'elle éclaire; cependant en raison de la prépondérance des rayons bleus quelques couleurs des objets sont légèrement modifiées; ainsi le jaune devient plus brillant; le bleu et le vert prennent de l'intensité, et le rouge devient pourpre. Ces modifications de couleurs sont cependant beaucoup moins sensibles que celles produites par la lumière du gaz ou des bougies.

On peut donc conclure en toute assurance, qu'en ce qui concerne la qualité, la lumière du magnésium remplit toutes les conditions d'un bon éclairage. Les objections les plus sérieuses qu'on puisse faire à l'emploi du magnésium pour l'éclairage usuel sont la grande intensité de sa lumière et son prix. L'intensité de cette lumière a été déterminée d'une manière positive par MM. Bunsen et Roscoe, qui ont trouvé qu'un fil de magnésium ayant à peine 1 centième de pouce de diamètre ($0^{mm},2$), émettait une lumière égale à celle de 74 bougies stéariques de cinq à la livre ($453^{gr},5$). Cette lumière exige la combustion complète de 3 pieds de fil de magnésium par minute ($0^{m},914$), de sorte que dans 10 heures, la consommation s'élèverait à 1800 pieds de fil ($548^{m},6$), ou en poids, 2 onces 1/2 ($77^{gr},7$). Or, 74 bougies stéariques qui brûleraient pendant le même temps consommeraient 20 livres de matière combustible ($9^{kil},07$).

On obtiendrait la même lumière en consommant 16 livres 6 onces de bougies de spermaceti ($7^{kil},427$) ou 404 pieds cubes de gaz ($11^{m.c},47$) ayant un pouvoir éclairant de 12 bougies. Le prix actuel du magnésium est d'une guinée ($26^{fr},47$) par once (31^{gr}), en fixant le prix des bougies à 1 sch. ($1^{fr},25$) la livre ($453^{gr},56$) et celui du gaz (de 12 bougies) (1) à $4^{sh},6^{d}$ ($5^{fr},20$) par 1000 pieds cubes ($28^{m.c}\cdot3$), on obtient les résultats suivants :

2 onces ½ de magnésium (62^{gr})	2 l. st.	$12^{sh},6^{d}$	($65^{fr},00$)
20 livres de bougies stéariques ($9^{kil},07$)	1	0,0	($25^{fr},00$)
404 pieds cubes de gaz ($11^{m.c},3$)	0	$1^{sh},9^{d}$ $^{4}/_{5}$	($2^{fr},15$)

Cette comparaison du prix de revient des lumières est nécessairement au désavantage du magnésium fabriqué par les nouveaux procédés chimiques; mais l'expérience de plus d'un demi-siècle a donné aux deux autres sources d'éclairage (gaz, bougies) un degré de perfection qui ne permettra pas de longtemps de pouvoir en abaisser le prix, tandis qu'on peut raisonnablement espérer une grande réduction du prix de revient du magnésium. Il est certain que, d'après la nouvelle méthode de fabrication, la cherté de ce métal est surtout causée par le prix de l'agent qui sert à la réduction, c'est-à-dire du sodium qui se vend 10 sch. ($12^{fr},50$) la livre (453 grammes); le prix de revient en fabrique est probablement d'environ 4 sch. 6 d. par livre (environ 12 francs le kil.). Si l'on compare les matières et les procédés employés pour la fabrication du sodium avec ceux mis en usage pour la production du phosphore, on peut conclure avec assurance que, si la consommation du premier était aussi grande que celle du second, il pourrait être livré même avec bénéfice, à 2 sch. 9 d. la livre ($7^{fr},40$ le kil.). La plus faible proportion de sodium, employée jusqu'à ce jour pour produire 1 livre de magnésium, a été 1 livre 14 onces 2/3. En grand, ce résultat ne serait peut être pas possible, et dans les meilleures conditions on ne pourra pas consommer moins de 2 livres 1/2 de sodium pour obtenir 1 livre de magnésium marchand; la quantité de matière brute, ou même de magnésium préparé par la réduction et pouvant produire 1 livre de métal, ne coûte pas plus de 2 sch., de sorte que le prix de revient minimum des matières qui peuvent produire 1 livre de magnésium ($453^{gr},5$) s'établit ainsi :

(1) Le pouvoir éclairant réglementaire du gaz de la houille à Londres doit être tel que brûlé dans un bec d'Argan à 15 trous avec cheminée, etc., il fournisse avec une consommation de 5 pieds cub. à l'heure (141 litres) une lumière égale à celle de 12 bougies de spermaceti. C'est ce qu'on appelle le gaz à 12 bougies. Le gaz du *cannel-coal* (houille particulière) doit fournir du gaz à 20 bougies.
F. L.

Matières premières	2 sch.	0 d.		(2fr,50)
2 livres 1/2 de sodium à 2 sch. 9 d. p. livre	6	10	1/2	(8fr,50)
Total	8 sch.	10 d.	1/2	(11fr,00)

à quoi il faut ajouter les prix du combustible de la main-d'œuvre, des instruments, en tenant compte des déchets qui peuvent être évalués certainement à la même somme. Nous pouvons conclure déjà qu'avec les améliorations apportées à la fabrication du sodium, et avec une immense consommation, le prix du magnésium, donnant encore un bénéfice aux fabricants, pourrait être de 2 sch. par once (80 fr. environ le kil.), ce qui réduirait, pour le tableau comparatif ci-contre, la lumière du magnésium à 5 sch. (6fr,25) En admettant ces améliorations, cette source de lumière, quoi qu'à meilleur marché que celle de la bougie, serait cependant encore trois fois plus chère que celle du gaz. Mais les résultats seraient bien différents si l'on pouvait se passer du sodium et obtenir le magnésium à la manière du zinc par réduction au moyen du charbon. Dans cette hypothèse on pourrait prévoir que le magnésium serait fabriqué et vendu à raison de 2 sch. 8 d. la livre (7fr,30 le kil.), ce qui réduirait le prix de l'unité de lumière au quart de celui du gaz. Quoi qu'on n'ait pas pu obtenir encore la réduction du magnésium par les procédés chimiques employés pour le zinc, cependant la grande similitude de propriétés des composés des deux métaux signalés plus haut donne lieu d'espérer qu'on y parviendra. Dans ce cas, nous serions encore témoins, pour la production de la lumière artificielle, d'une révolution aussi grande que celle opérée par l'emploi du gaz.

La faible quantité de chaleur qui accompagne la lumière du magnésium, relativement à son pouvoir éclairant, est encore un des motifs qui en fait désirer l'usage. Le gaz est certainement une source de lumière bien supérieure à celle des bougies, cependant il ne produit que la moitié de la chaleur que donnent ces dernières, eu égard au pouvoir éclairant. A ce point de vue, le magnésium est bien supérieur au gaz; en effet, à lumière égale, le magnésium produit 265 fois moins de chaleur que le gaz de la houille. Dans la combustion du gaz et des bougies, une bien faible partie de la chaleur produite contribue au pouvoir éclairant; de là, l'élévation désagréable de la température des appartements éclairés par l'une ou l'autre de ces deux lumières. Cet inconvénient n'existe plus avec le magnésium; dans tous les cas, il réduit la chaleur dégagée de 1/265.

Quant à la nature des produits de la combustion, le magnésium a quelques avantages sur le gaz et la bougie, mais ces avantages sont

plus que compensés, attendu que la combustion du gaz et de la bougie fournit de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique qui, en se mêlant à l'air, le rendent humide et insalubre, à moins que l'appartement ne soit bien ventilé, tandis que la combustion du magnésium ne produit ni gaz ni vapeur d'eau. Le seul produit de la combustion est la magnésie solide et calcinée; malheureusement une grande partie de celle-ci se répand dans l'appartement sous forme de poussière impalpable. Cependant il ne serait pas impossible d'empêcher cette poussière de sortir de la lampe au moyen d'un appareil convenable. Tant qu'on n'y sera pas parvenu, l'emploi des lampes à magnésium devra commander des moyens de ventilation de même que les brûleurs à gaz. Ceux qui s'occupent des applications de la lumière du magnésium ne sauraient trop fixer leur attention sur ce point.

Dans les observations qui précèdent, on n'a considéré la production du magnésium qu'au point de vue de l'éclairage; il faut reconnaître que plusieurs des inconvénients du magnésium disparaissent lorsqu'il s'agit de diverses autres applications. Ainsi l'économie n'est que très-secondaire lorsqu'il s'agit de la photographie; l'inconvénient qui résulte des poussières produites par la combustion est insignifiant pour l'éclairage des voies publiques aussi bien que pour le photographe : celui-ci n'a besoin de lumière que pendant une fraction de minute pour chaque épreuve. La quantité de poussière produite dans un temps si court est tellement minime qu'elle ne peut être nuisible. L'usage du magnésium pour l'éclairage et pour les signaux de nuit réclame l'attention des hommes qui s'occupent spécialement de ces sujets. L'intensité de cette lumière, quoique moins grande que celle de la lumière électrique, est cependant beaucoup plus grande que celle de la lumière obtenue par les moyens ordinaires d'éclairage. L'application de cette lumière se recommande, par exemple, à bord des navires, où il n'est pas possible d'employer la lumière électrique. Pour la photographie, les rayons solaires sont seuls capables de lutter avec la lumière du magnésium. Pour opérer dans une cave, sous une voûte, ou dans d'autres endroits obscurs, la lumière du magnésium convient exclusivement. En ce moment, M. le professeur Piazzi Smith photographie, par ce procédé, l'intérieur des pyramides d'Égypte. L'emploi de cette nouvelle source de lumière viendra, sans aucun doute, ajouter de nombreuses connaissances à celles que nous possédons déjà.

Quelque brillante que paraisse à nos yeux la lumière du magnésium, son intensité *chimique* ou *photographique* est encore plus grande. D'a-

près MM. Bunsen et Roscoe, l'intensité lumineuse, estimée au photomètre, est 1/525 de la lumière solaire. Les mêmes savants ont trouvé, le 13 novembre 1864, par un ciel sans nuages, que l'intensité chimique de la lumière du magnésium était 1/36 de celle du soleil.

Il est certain que déjà, dans les circonstances actuelles, le magnésium peut être avantageusement employé dans beaucoup de cas, comme source de lumière, malgré l'élévation de son prix. Quant à son usage général pour tous les besoins de l'éclairage, son adoption est beaucoup plus problématique. Il serait cependant imprudent de nier la possibilité de son emploi pour l'éclairage des rues et des édifices publics, et encore plus hasardé d'affirmer qu'il pourra être employé pour l'éclairage privé.

Glaces platinées, par M. DODÉ (1).

L'auteur fait dissoudre le platine dans l'eau régale, il évapore l'excès d'acide; au chlorure de platine dissous il ajoute de l'essence de lavande qui, en s'évaporant, tient le platine en suspension à l'état très-divisé.

A l'essence chargée de platine l'auteur ajoute un tiers de litharge et de borate de plomb, puis il étend ce mélange sur les glaces avec un large pinceau. Les glaces sont ensuite portées au four; le borate de plomb et la litharge fondent et déterminent l'adhérence du platine sur le verre.

Ce procédé a non-seulement l'avantage immense de ne pas émettre de vapeurs mercurielles, mais encore celui de pouvoir employer des verres défectueux à faces non parallèles; la couleur et les défauts disparaissent complétement par le métallisage; malheureusement la couleur sombre du platine, comparée à celle de l'argent, rend l'usage de ces miroirs, pour ornementation, peu avantageux.

Sur la composition des fromages, par M. BOUSSINGAULT (2).

Le lait, exposé à l'air à l'état de repos et à 12 ou 15°, se sépare en deux couches, la crème et le sérum, puis, plus tard, ce dernier se décompose en petit-lait et en caillé, lequel est le résultat de la combinaison du caséum avec l'acide lactique provenant de la lactine du lait.

Si la température est de 25 à 30°, la crème n'a pas le temps de se former, et il n'y a que deux couches, le caillé et le petit-lait.

(1) *Les Mondes*, t. VII, p. 603.
(2) *Journal d'agriculture pratique*, 1865, n° 7.

Le premier de ces caillés est la matière première des fromages maigres; le second, celle des fromages gras.

La fabrication des fromages comprend : la coagulation du caséum, la division du caillé, l'élimination du sérum.

Les fromages gras ou maigres se divisent en fromages cuits et en fromages crus, et ceux-ci comprennent : 1° Les fromages mous et frais; 2° les fromages mous et salés; 3° les fromages pressurés et salés.

Le fromage de Roquefort est le type de cette dernière catégorie.

La fermentation caséique est due à l'invasion successive ou simultanée de végétaux cryptogamiques et d'animaux microscopiques.

Lorsque cette fermentation a été poussée trop loin, on constate dans le fromage : 1° Des sels d'ammoniaque; 2° du phosphate de chaux (préexistant dans le lait); 3° de la leucine; 4° une matière gommeuse ayant le goût du jus de viande; 5° une substance huileuse, jaunâtre qui, mise sur la langue, y détermine une sensation brûlante et bientôt des ampoules; c'est cette huile acide qui constitue la saveur piquante des vieux fromages.

Ce sont là les principes isolés, développés par les cryptogames et les infusoires agissant comme ferments sur le caséum et le beurre; mais là s'arrête le rôle des moisissures qui sont loin de transformer le caséum en matières grasses, comme cela semble résulter des analyses et des conclusions produites dernièrement par M. Blondeau, et sur lesquelles on a élevé des doutes dans ce recueil.

M. Brassier a prouvé, après M. Payen, que la proportion de matières grasses n'augmentait pas, mais qu'elle diminuait d'une manière notable.

M. Brassier a préparé un fromage initial bien homogène, en coagulant par la présure du lait écrémé, à la température de 35°, il en a fait cinq fromages de 300 grammes chacun.

Deux de ces fromages ont été salés, puis ils ont été, ainsi que deux fromages frais, exposés dans une cave à 10°.

Le cinquième fromage a été soumis à l'analyse.

Au bout de deux mois, on a analysé deux des fromages mis en cave; ils étaient couverts d'une végétation cryptogamique blanche et soyeuse; au bout de quatre mois, on a analysé l'un des deux fromages restants, celui qui n'avait pas été salé, et enfin, au bout de sept mois, le quatrième fromage, qui avait été salé avec 15 grammes de sel marin, a été analysé à son tour.

Voici les résultats de ces analyses effectuées par M. Brassier; ils mon-

trent bien la constante diminution des matières grasses, la formation de la leucine et des sels ammoniacaux.

	Fromage frais.	Fromage frais âgé de deux mois.	Fromage frais âgé de quatre mois.	Fromage salé âgé de sept mois.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Caséum	96.21	73.10	85.01	67.06
Lactine	11.46	»	»	»
Leucine et principes solubles dans l'alcool	»	21.18	18.67	33.42
Matières grasses	66.78	36.31	49.92	39.74
— minérales	2.25	2.25	2.25	2.25
Ammoniaque	traces.	1.85	1.95	3.22
Eau et perte	123.00	67.31	59.20	56.06
Poids des fromages	300.00	232.00	214.00	201.75
Avant la fermentation	....	300.00	300.00	300.00
Perte éprouvée	... .	68.00	86.00	98.25

Conservation des viandes, par **M. MORGAN** (1).

Ce procédé rappelle à la fois celui de M. Gannal et celui que pratique en grand maintenant M. Delignac.

M. Morgan opère sur l'animal entier. Celui-ci est abattu par un coup sur la tête qui perce le cerveau. La poitrine est ouverte, le cœur est mis à nu, les deux ventricules sont incisés. Le sang s'échappe aussitôt; quand il a fini de couler, on introduit un tuyau dans le ventricule gauche jusqu'à l'aorte; ce tuyau bien fixé est en rapport par un robinet avec un tube flexible de 7 à 8 mètres, aboutissant à un tonneau élevé contenant la saumure bien filtrée, additionnée d'azotate de potasse; cette première injection lave les vaisseaux; une seconde les remplit du liquide conservateur qui est l'un de ceux ordinairement employés. L'opération dure quelques minutes.

(1) *Les Mondes*, t. VIII, p. 331.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 12 MAI 1865.

Présidence de M. Pasteur.

M. PASTEUR fait connaître à la Société les résultats de ses recherches sur les dépôts des vins.

M. Édouard GRIMAUX communique une note sur les formules rationnelles des principes constituants des lichens.

M. FRIEDEL donne quelques détails sur les chlorhydrines de l'éther méthylsilicique; ces composés s'obtiennent par l'action du chlorure de silicium sur l'éther méthylsilicique.

Dans une séance extraordinaire et publique, qui a eu lieu le vendredi 26 mai, M. Victor DE LUYNES, vice-secrétaire de la Société, a fait une leçon sur les *Principes des lichens à orseille* (1).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par M. L. JOULIN.

— Deuxième partie. —

II

FABRICATION DES SELS DE POTASSE A STASSFURT.

1. — *Fabriques chimiques de Stassfurt.*

La découverte du gisement salin de Stassfurt a entraîné avec elle la création d'une industrie qui s'est proposée tout d'abord d'extraire le

(1) Cette séance a remplacé la séance ordinaire qui devait avoir lieu le même jour. Les pièces de la correspondance ont été paraphées en séance par le président. (*Secrétaires.*)

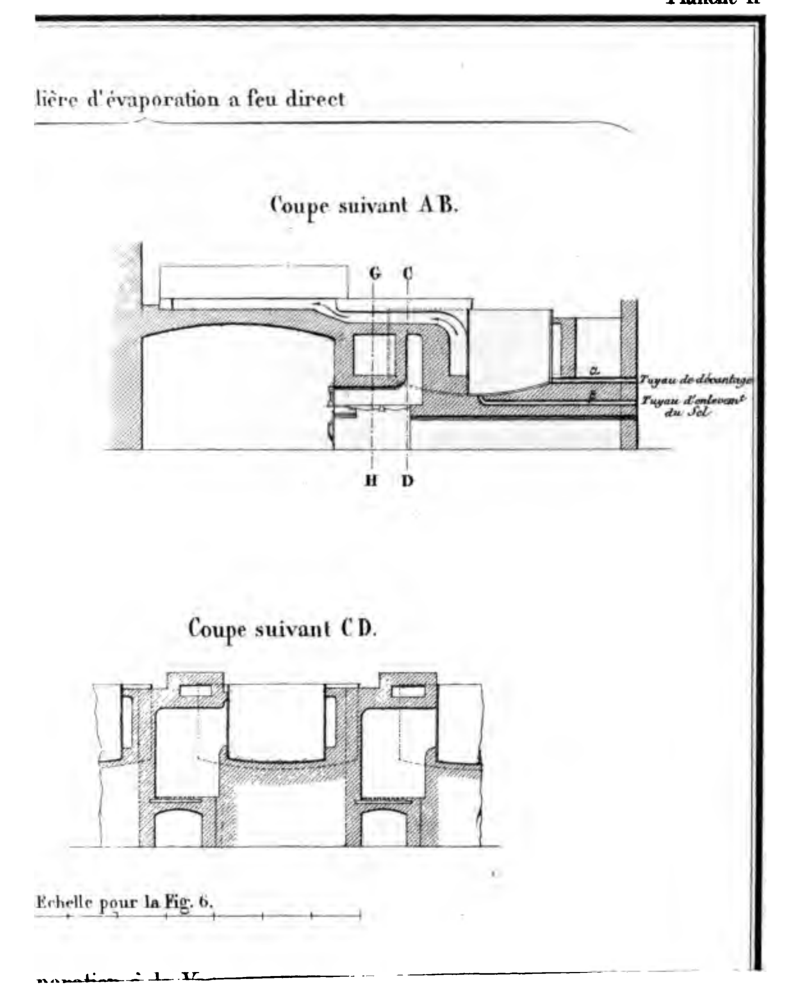
chlorure de potassium de la carnallite. La quantité relativem du produit utile contenu dans le kalisalz (16 p. $^0/_0$ seulement) tout la déliquescence des sels bruts qui exige leur emploi pre médiat, ont localisé cette industrie à Stassfurt, qui se trouvait dans de bonnes conditions pour devenir un centre industriel, des gisements de lignite que l'on rencontre à 20 ou 30^m seulem dessous du sol dans tout le pays environnant (*Pl.* I, *fig.* 1). A l juillet 1864, époque à laquelle nous visitions Stassfurt, on n quait encore que le chlorure de potassium; mais comme ce sel peut servir à la préparation du sulfate et du carbonate, l gouvernements, propriétaires des mines, venaient d'accord prime pour encourager la fabrication de ces sels, et les ind recherchaient déjà le moyen d'effectuer cette transformati efforts ont été couronnés de succès, et l'on prépare aujourd trois sels de potasse.

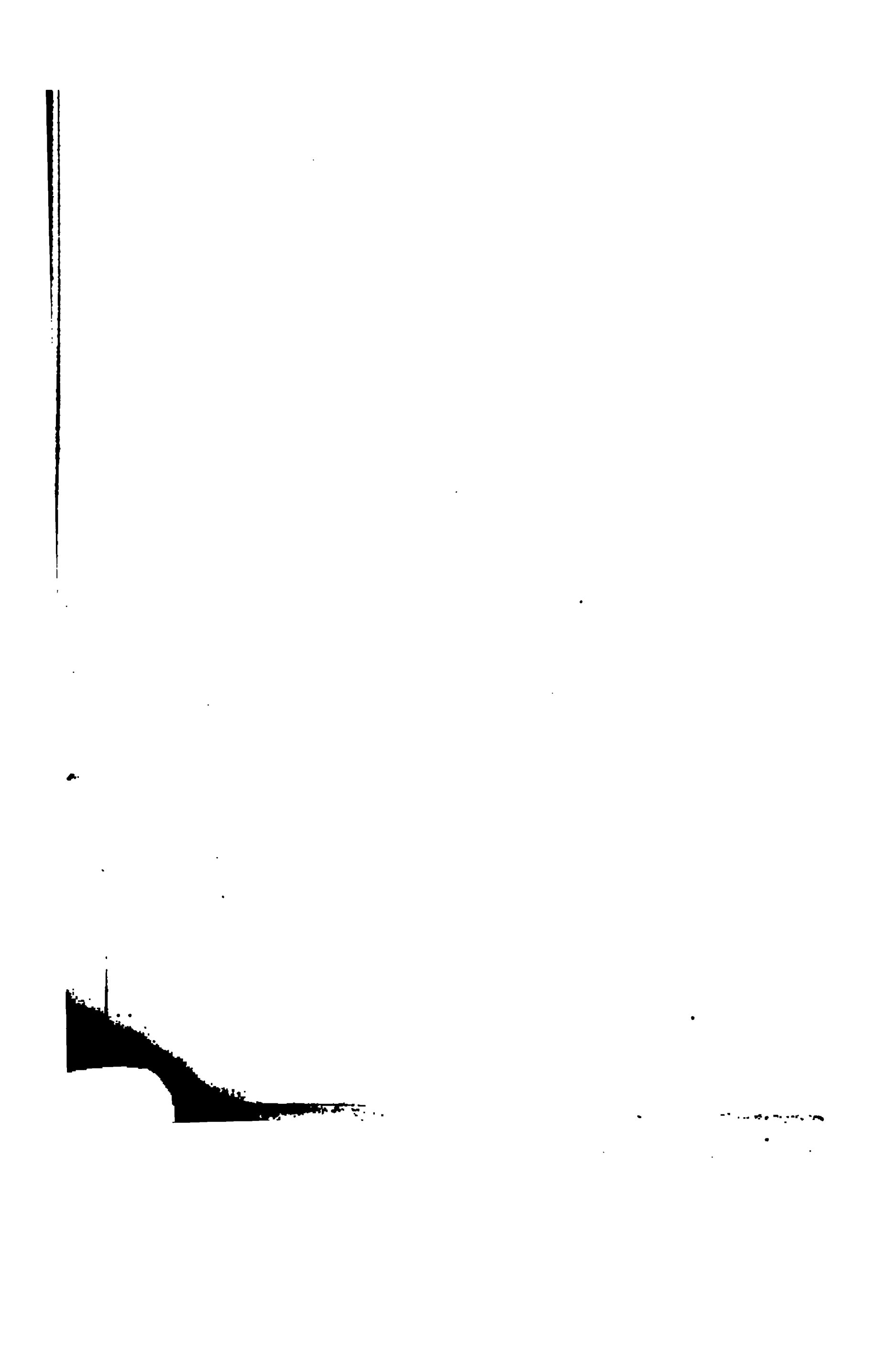
La figure 1 de la planche II représente la disposition des fa de Stassfurt qui sont au nombre de 12 : 6 autour des puits de celles de MM. Leisler et Townsend, Lindeman, Franck, Loefass, Vorster et Grüneberg; 6 autour du puits d'Anhalt, celles de M vogel et Ce, Kiesel et Ce, Müller, Douglas, Forster et Tieman, Falk; on doit encore mentionner deux petites fabriques l Hecklingen, l'autre à Calbe (*Pl.* I, *fig.* 1). Les plus importantes usines appartiennent à MM. Douglas, Leisler et Townsend, Vo Grüneberg, et peuvent fabriquer journellement de 6 à 8000 chlorure de potassium, tandis que dans les autres la productio entre 1000 et 2000 kilos.

2. — *Fabrication du chlorure de potassium.*

La fabrication du chlorure de potassium au moyen du kalisa pose sur la propriété que possède la carnallite, de se former seu dans des dissolutions contenant un excès de chlorure de magné aussi, si l'on dissout de la carnallite dans l'eau chaude et qu'on refroidir, le sel double ne cristallise pas, le chlorure de magn plus soluble reste en dissolution, et une partie du chlorure de sium se dépose; il reste à traiter les eaux-mères pour retirer ce q contiennent encore de chlorure de potassium.

Selon que l'on emploie le kalisalz broyé ou en morceaux, la cation du chlorure présente quelques différences qui constitu deux procédés suivis à Stassfurt. Nous allons étudier d'abord l'u M. Douglas où l'on sert des sels broyés, puis nous dirons qu


lière d'évaporation a feu direct
Coupe suivant AB.
G
C
H
D
a
b
Tuyau de décantage
Tuyau d'enlevemt du Sel
Coupe suivant CD.
Echelle pour la Fig. 6.



ıts de l'usine de MM. Vorster et Grüneberg qui utilise les sels en rceaux.

ʾremier procédé. USINE DE M. DOUGLAS (1). — Cette usine (pl. II, fig. 2) compose d'un atelier pour la dissolution du kalisalz, d'un vaste ıgar de cristallisation, d'une citerne-réservoir des eaux-mères à porer, d'un atelier pour l'évaporation de ces eaux, et de fours pour séchage du sel; en outre, deux générateurs fournissent la vapeur fait marcher une petite machine α, et qui sert à échauffer la solution et à concentrer une partie des eaux-mères. L'eau nécesre à toutes ces opérations vient de la Bode, sur les bords de laquelle a installé une pompe qui alimente toutes les usines groupées aur du puits d'Anhalt.

Composition des matières premières. — L'extrait suivant du carnet épreuves journalières, faites sur des échantillons moyens, montre tre quelles limites varie la quantité de chlorure de potassium contee dans les sels bruts :

uin 1864.	Quantités de kalisalz livrées par les mines de		Proportion p. 100 de chlorure de potassium. (Epreuve au bichlorure de platine).	Proportion p. 100 de chlorure de potassium contenu dans les résidus de la dissolution du kalisalz.
	Prusse.	Anhalt.		
1	20.000 kil.	» kil.	17.33	2.33
	»	20.000	17.52	
2	20.000	»	15.16	3.04
	»	20.000	18.32	
3	20.000	»	15.82	4.15
	»	20.000	17.48	
4	»	40.000	14.36	3.30
5	»	»	»	»
6	»	40.000	19.58	3.01
7	»	40.000	18.28	3.37
8	»	40.000	15.78	3.36
9	»	40.000	19.53	2.15
10	»	40.000	22.10	2.58

Quant à la composition moyenne du kalisalz, elle est représentée les chiffres ci-dessous :

(1) Nous devons à l'obligeance de MM. Douglas et du doct. Droncke, propriée et directeur de la fabrique, les détails techniques qui suivent.

Chlorure de potassium	16
— de sodium	25
— de magnésium	20
Sulfate de magnésie	10
Impuretés et eau	29

Dissolution des matières premières. — La dissolution des matières premières se fait dans de grandes cuves en fonte (*Pl.* II, *fig.* 3) de 20m.c. de capacité. Le kalisalz est introduit par le couvercle α, et l'on fait arriver en même temps de l'eau froide par le tube β (les 3/4 environ du poids du kalisalz); un tuyau annulaire γγ percé de trous, placé à la partie inférieure, amène de la vapeur à 120° qui échauffe le mélange; un arbre en fer, armé de couteaux et mis en mouvement par la machine à vapeur, produit un brassage continuel qui facilite la dissolution. La charge de chaque cuve est de 20,000 kilos de kalisalz qui sont dissous en 3 heures; on laisse reposer 10 heures, et l'on décante le liquide.

Le résidu de la dissolution, composé de la plus grande partie du sulfate de magnésie et de chlorure de sodium, est retiré à la drague et entassé autour des fabriques; il retient encore 3 p. % de son poids de chlorure de potassium (voir le tableau précédent), et renferme sur 100 parties :

Sulfate de chaux	4,8
Sulfate de magnésie	29,1
Chlorure de sodium	54,1
Chlorure de potassium	3,1
Chlorure de magnésium	3,0
Matières insolubles	0,3
Eau de composition	5,6
	100,0

Cristallisation. — La dissolution, marquant 32° B., est entièrement saturée de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium, et contient, en outre, du chlorure de sodium et un peu de sulfate de magnésie. Elle se rend par un système de tuyaux (*Pl.* II, *fig.* 2, γγγ) dans des cristallisoirs en tôle ou en fonte de formes diverses (*Pl.* II, *fig.* 4), où se déposent, par le refroidissement, des cristaux de chlorure de potassium, mélangé de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium; on a remarqué que les cristaux recueillis sur le fond des cristallisoirs n'ont pas la même composition que ceux des parois : les premiers contiennent 60 p. % seulement de chlorure de potassium, et les derniers 70 p. %. Au bout de quatre jours, une dissolution de 20,000 kilos de kalisalz abandonne 16 à 1700 kilos de chlorure; les

eaux-mères sont siphonnées et conduites par des rigoles en brique dans la citerne des eaux à évaporer, où l'on recueille encore du chlorure de potassium.

Lavage. — Les sels ainsi obtenus sont amenés à une teneur de 80 p. % par des lavages à l'eau pure dans des caisses étroites en tôle (*Pl.* II, *fig.* 5) terminées par un filtre grossier; on laisse tremper les sels pendant une heure, puis on débouche l'orifice, et les eaux provenant de l'égouttage sont dirigées dans la citerne des eaux à évaporer.

Traitement des eaux-mères. — Les eaux-mères de la cristallisation, pesant de 26 à 28° B., sont concentrées et amenées à 36° B.; pendant l'évaporation, le chlorure de sodium se dépose, tandis que le chlorure de magnésium et le chlorure de potassium restent en dissolution. Le premier de ces sels se trouvant en excès, on obtient, par le refroidissement, de la carnallite artificielle que l'on traite de la même manière que le kalisalz.

La concentration des eaux-mères se fait dans des chaudières chauffées par le feu direct ou par la vapeur.

Les *chaudières à feu direct* (*Pl.* II, *fig.* 6) sont en fer forgé, de forme circulaire, et chauffées directement sur leur pourtour seulement; de cette manière le sel qui se dépose peut s'accumuler sur le fond sans danger pour leur conservation (1). Les flammes perdues du foyer, avant de s'échapper par la cheminée, échauffent un bassin qui alimente la chaudière au fur et à mesure de l'évaporation. La chaudière reçoit d'abord 13$^{m.c}$,500 de liquide à 26° B., et on en ajoute 4$^{m.c}$,500; c'est donc 18$^{m.c}$ qui sont réduits à 12$^{m.c}$,600 à 36° B. par une évaporation de 48 à 50 heures; le liquide est décanté par le tube α, et le sel retiré par le tube β.

Les *chaudières à la vapeur* (*Pl.* II, *fig.* 7) sont des vases en tôle, très-allongés et demi-cylindriques. La vapeur à 3 atmosphères arrive par le tube α, parcourt les quatre tubes $\beta\beta\beta\beta$ noyés dans le liquide, revient par le double fond qui enveloppe la partie inférieure de la chaudière et en sort par le tube γ. La chaudière contient 4$^{m.c}$ de liquide à 26° B. qui sont réduits en 3 heures et demie ou 4 heures, à 2$^{m.c}$,700 de liquide à 36° B. Les vapeurs sont conduites au dehors par une large hotte; le décantage se fait par le tube δ mobile dans une charnière, et qui peut ainsi suivre toutes les dénivellations du liquide, et l'en-

(1) Le combustible employé est du lignite; mais comme il brûle sans flamme, on le mélange avec 1/10e de son poids de houille.

lèvement du sel a lieu par l'orifice ε fermé pendant l'opération par un bouchon en plomb.

Nous n'avons pas les éléments nécessaires pour comparer ces deux espèces de chaudières : l'évaporation dans les premières paraît être de 4 litres 1/2 par kilo de houille; mais il est difficile de se rendre compte du résultat obtenu dans les secondes, parce que la vapeur du générateur sert à d'autres usages. Disons cependant que les chaudières à feu direct exigent un ouvrier pour détacher le sel qui se dépose sur le pourtour de la chaudière, tandis que les chaudières à la vapeur marchent sans surveillant; enfin le sel que l'on retire de ces dernières contient moins de chlorure de potassium que celui des chaudières à feu direct, 3 p. $^0/_0$ au lieu de 6 p. $^0/_0$.

Le sel, déposé pendant la concentration, renferme environ 65 p. $^0/_0$ de chlorure de sodium, 30 p. $^0/_0$ de sulfate double de potasse et de magnésie ($KO,SO^3 + MgO,SO^3 + 6\ HO$), et de 3 à 6 $^0/_0$ de chlorure de potassium. Ce sel, lavé sur des filtres formés par une toile reposant sur un châssis en bois, ne retient finalement que 2 p. $^0/_0$ de chlorure de potassium, et les eaux provenant du lavage sont employées à la dissolution du kalisalz.

Les eaux concentrées sont décantées dans des cristallisoirs où l'on recueille de beaux cristaux de carnallite artificielle. Les eaux-mères de cette cristallisation, composées de :

Sulfate de magnésie	2,5
Chlorure de sodium	0,2
— de potassium	2,3
— de magnésium	30,2
Corps solides	35,2
Eau	64,8

ont été jetées pendant longtemps, mais à la fin de 1864, on s'occupait dans quelques fabriques d'en retirer des sels de magnésie.

La carnallite artificielle est fondue dans un appareil (*pl.* II, *fig.* 2, 3) construit sur le même principe que celui qui sert à la dissolution du kalisalz, mais plus petit; la cuve peut contenir 3000 kilos de carnallite qui se dissolvent en 1 heure et demie, et on laisse reposer 2 heures.

Le liquide, pesant 36° B., est décanté dans des cristallisoirs où se dépose du chlorure de potassium à 80 ou 82 p. $^0/_0$ de pur. Les eaux-mères sont jetées, et le sel, lavé une ou deux fois dans les caisses en tôle dont nous avons parlé, possède alors une teneur de 85 à 90 p. $^0/_0$, et est mélangé aux sels obtenus dans la première cristallisation.

Séchage, concassage. — Les sels sont séchés dans des fours à réver-

bère semblables aux fours à soude ordinaires; puis ils sont concassés à la pelle et passés au crible.

Embarillage. — On se sert de tonneaux en sapin, pouvant contenir 450 à 500 kilos, et qui coûtent de 3fr,75 à 4fr,40, ce qui fait une dépense d'emballage de 0fr,88 au maximum par 100 kilos.

Composition des produits livrés au commerce. — La composition moyenne des produits fabriqués dans l'usine de M. Douglas est la suivante :

Chlorure de potassium	82,00
— de sodium	15,80
Sulfate de potasse	0,50
— de magnésie	0,50
Eau	1,20

De tous ces corps, le sulfate de magnésie est le plus nuisible dans les usages industriels du muriate de potasse; aussi M. Douglas s'attache-t-il à diminuer le plus possible sa proportion qui n'est que de 0,50 p. %.

Main-d'œuvre et combustible nécessaires pour fabriquer 100 kilos de muriate. — La fabrication de 100 kilos de muriate à 80 p. % de pur, parait revenir comme main-d'œuvre et combustible à 7 fr., que l'on peut décomposer ainsi :

Main-d'œuvre	1,25 journée à 2fr,50	3fr,12
Combustible pour la production de la vapeur, la concentration, la calcination	350k lignite à 0fr,70	2fr,45
	20k houille à 2fr,25	0fr,55
Emballage		0fr,88
		7fr,00

Rendement en chlorure de potassium. — D'après les communications de M. Douglas, le rendement en chlorure de potassium à 80 p. %, condition de vente au commerce, est le 1/7e du poids du kalisalz. On peut en déduire la quantité de chlorure qui est perdue dans la série des opérations : 700 kilos de kalisalz à 16 p. % en moyenne renferment 112 kilos de chlorure de potassium pur, ou 140 kilos de chlorure à 80 p. % de pur; on n'en retire que 100 kilos (les 3/5e dans la première cristallisation, et les 2/5e dans la dernière), la perte est donc de 40 kilos, soit les 2/7e de la quantité de chlorure contenue dans le kalisalz. Ce déchet, qui reste en partie dans les résidus de la dissolution du kalisalz, en partie dans les eaux-mères jetées, nous paraît considérable, et l'industrie de Stassfurt devra sans doute réaliser quelques progrès de ce côté.

Deuxième procédé. — Usine de MM. Vorster et Grüneberg. — Le ka-

lisalz en morceaux est fondu à l'aide de l'eau et de la vapeur dans des vases d'une contenance de 3 mètres cubes environ; mais la dissolution étant moins parfaite qu'avec les sels broyés, les résidus sont repris par l'eau une ou deux fois.

La liqueur pesant 32° B. est décantée dans des cristallisoirs où l'on obtient du chlorure de potassium à 50 ou 55 p. % de pur, que l'on amène par des lavages à la teneur de 72 à 75 p. %. Les eaux-mères, évaporées une première fois, fournissent une nouvelle quantité de chlorure de potassium.

Ce sont les eaux-mères de cette deuxième cristallisation qui, concentrées à 36° B., abandonnent des cristaux de carnallite artificielle que l'on traite de la même manière qu'à l'usine de M. Douglas.

Ce deuxième procédé de fabrication demande plus de main-d'œuvre que le précédent, et il utilise moins bien les matières premières (il faut 750 kilos de kalisalz pour faire 100 kilos de chlorure). Au premier abord, la fabrication de l'usine de M. Douglas semble donc préférable; mais il est juste de dire que son outillage plus compliqué est d'un prix plus élevé et d'un entretien plus considérable, et l'on s'expliquera alors que les industriels de Stassfurt ne montrent pas de préférence marquée pour l'un ou l'autre procédé.

3. — *Fabrication des autres sels de potasse.*

Nous avons déjà dit que la fabrication du sulfate et du carbonate à Stassfurt avait pris naissance dans une bonification accordée en 1864 par les gouvernements propriétaires des mines. Toutefois cette bonification était telle que l'emploi de l'acide sulfurique pour la préparation du sulfate aurait donné des produits d'un prix de revient trop élevé, et les industriels ont dû chercher à utiliser l'acide sulfurique contenu dans la kiesérite du gisement salin.

Dès le mois de juillet dernier, le doct. Klemm, par un procédé analogue à celui de M. Ramon de Luna, patenté à Madrid en 1840, opérait la décomposition incomplète du chlorure de potassium et de la kiesérite. Depuis, M. le doct. Droncke a obtenu du sulfate de potasse à 95 p. % de pur, en opérant par voie humide, et sans doute dans des conditions déterminées de température et de pression, la double décomposition du chlorure de potassium et de la kiesérite; ce procédé est du reste tenu secret jusqu'ici. On a, en outre, préparé par d'autres moyens des quantités considérables de sulfate de potasse pauvre (15 à 20 p. % KO,SO^3), sur la fabrication duquel nous reviendrons plus tard.

La transformation du sulfate en carbonate par un procédé analogue

au procédé Leblanc a été essayée à Stassfurt, mais elle a été jusqu'ici peu importante.

Enfin, on fabrique à Stassfurt du salpêtre par la double décomposition du chlorure de potassium et de l'azotate de soude du Chili.

4. — *Conditions actuelles de l'industrie des potasses.*

Chlorure de potassium. — Le prix de revient des muriates a subi chaque année de grandes variations provenant de l'abaissement du prix du kalisalz; il varie évidemment aussi dans chaque usine suivant son installation, la qualité des produits livrés au commerce et la bonne utilisation des produits accessoires. On peut l'évaluer ainsi à l'usine de M. Douglas depuis le 1er mars dernier :

Matières premières, 700 kil. de kalisalz broyé à 1fr,74 les 100 kil.	12fr,18
Main-d'œuvre, combustible, emballage (d'après le détail ci-dessus)	7 00
Frais généraux	0 50
Intérêt et amortissement d'une usine de 175,000 fr. répartis sur une fabrication de 2,000,000 kil.	1 50
100 kil. de muriate à 80 p. % reviennent à Stassfurt à	21fr,18

Le moyen le plus économique pour transporter ces sels en Belgique et en France, consiste à les conduire à Hambourg, où on les embarque pour ces pays. Le transport de Stassfurt à Hambourg (par voie ferrée de Stassfurt à Schoenbeck et par bateau de Schoenbeck à Hambourg), coûte 1fr,35 par 100 kilos bruts, et les muriates rendus à Hambourg reviennent à 22fr,50.

Le fret pour Bruxelles (par le canal d'Anvers) est d'environ 2 fr.; pour Lille (par les canaux de la Belgique) on compte 3 fr., pour le Havre 4 fr., et les prix des muriates deviennent sur ces marchés 24fr,50, 25fr,50, 26fr,50.

Les sels sont transportés du Havre à Paris, par le chemin de fer de l'Ouest, au tarif spécial de 1fr,30 les 100 kilos, ce qui met le chlorure de potassium à 27fr,80 les 100 kilos à Paris, avec une dépense de transport de 6fr,65, inférieure de 1fr,50 au prix du transport direct par voie ferrée de Stassfurt à Paris.

Sulfate et carbonate de potasse. — Nous ne connaissons pas le prix de revient de cette fabrication qui est toute récente, et nous nous bornerons à indiquer les bases qui ont servi à établir les bonifications.

Les gouvernements de Prusse et d'Anhalt, voyant que la consomma-

tion du chlorure de potassium a des limites que la production de Stassfurt était près d'atteindre, ont cherché à fonder la fabrication du sulfate et du carbonate, afin de donner un nouveau développement à l'industrie de Stassfurt. Ils ont été conduits alors à abaisser le prix du kalisalz destiné à cette fabrication, ou, ce qui revient au même, à accorder des bonifications pour les 100 kilos de ces sels fabriqués dans des conditions déterminées de pureté. Afin d'utiliser la kiesérite du gisement salin, les primes ont été calculées de manière que les industriels ont avantage à faire réagir la kiesérite sur le chlorure, de préférence à l'acide sulfurique.

Le prix de $1^{fr},12$ les 100 kilos de kalisalz a paru satisfaire à cette condition, et les primes ont été ainsi établies : pour 100 kilos de sulate de potasse, il faut $94^{kil},50$ de chlorure de potassium ou 675 de kalisalz, et la bonification est de 675 $(1,74 - 1,12) = 3^{fr},80$; pour 100 kilos de carbonate, il faut $171^{kil},50$ de chlorure ou 1200 kilos de kalisalz et la bonification est de 1200 $(1,74 - 1,12) = 7^{fr},44$.

Les mines royales et ducales livrent, en outre, aux fabricants de sulfate, de la kiesérite contenant 25 p. $^0/_0$ environ de sulfate de magnésie au prix de $0^{fr},62$ les 100 kilos.

En examinant le rôle qui est réservé à l'industrie de Stassfurt, nous aurons l'occasion de parler des conditions dans lesquelles la fabrication des potasses finira par se trouver placée.

(*La fin au prochain numéro.*)

Sur les formules rationnelles des principes constituants des lichens,
par M. Édouard GRIMAUX.

M. Menschutkine a récemment proposé (1), pour les principes constituants des lichens, des formules rationnelles qui sont en harmonie avec les faits observés et avec la théorie des types, mais qui me paraissent devoir être modifiées.

Il a considéré l'acide orsellique $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^4$ comme bibasique et triatomique, tandis que cet acide ne peut être que monobasique et triatomique. En effet, non-seulement l'acide orsellique ne donne qu'une série de sels, mais encore il perd les éléments de l'acide carbonique pour donner un corps neutre diatomique, l'orcine :

$$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^4 = \text{CO}^2 + \text{C}^7\text{H}^8\text{O}^2.$$

Or toutes les fois qu'un acide se scinde nettement en acide carbo-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. II, p. 429 (1864).

nique et en un autre corps, celui-ci possède une basicité et une atomicité de moins que l'acide générateur, c'est-à-dire 1 atome d'oxygène dans le radical et 1 atome en dehors de celui-ci; ainsi l'acide salicyique monobasique et diatomique donne le phénol, corps neutre, l'acide gallique donne le pyrogallol, et c'est cette dernière réaction qui m'a engagé à modifier la formule rationnelle de l'acide gallique et à 'écrire

$$\left.\begin{matrix}C^7H^2O^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4.$$

Enfin l'acide phtalique donne l'acide benzoïque en perdant CO^2, et la benzine en perdant $2CO^2$.

C'est là un fait général; c'est la loi de composition des acides, et on peut la formuler ainsi : *Toutes les fois qu'un corps neutre fixe les éléments de l'acide carbonique, il donne un acide dont la basicité est égale à 1 et dont l'atomicité est celle du corps neutre plus 1.*

Ainsi le phénol monoatomique plus CO^2 donne l'acide salicylique monobasique et diatomique; l'alcool ordinaire donne l'acide lactique d'une constitution analogue, la benzine donne l'acide benzoïque, etc.

En appliquant cette loi à l'acide orsellique, sa formule devient :

$$\left.\begin{matrix}C^8H^5O'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3;$$

il est monobasique et triatomique puisqu'il fournit l'orcine

$$\left.\begin{matrix}C^7H^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Celle-ci est évidemment diatomique. Déjà en 1862 M. Hesse avait obtenu un acide orcino-bisulfurique qu'il représentait par :

$$\left.\begin{matrix}H^2\\C^7H^5O^2\\SO^2\\SO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2,$$

formule inadmissible ainsi que l'a fait remarquer M. Wurtz; mais cet acide peut être

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\SO^{2''}\\C^7H^{6''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Il fournit deux séries de sels et ainsi formulé il satisfait à la loi de Gerhardt sur la basicité des acides sulfo-conjugués (1).

(1) La basicité des acides sulfo-conjugués est égale à la somme des basicités des

Ce composé tendait déjà à démontrer la diatomicité de l'orcine et elle vient d'être mise hors de doute par les derniers travaux de M. de Luynes, qui a obtenu entre autres dérivés de l'orcine le composé

$$\left.\begin{matrix}C^7H^{6''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

En résumé, l'acide orsellique étant

$$\left.\begin{matrix}C^8H^5O'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3,$$

es formules de M. Menschutkine doivent être modifiées dans ce sens:

$$\text{Acide lécanorique ou diorsellique}\ \left.\begin{matrix}C^8H^5O'''\\C^8H^5O'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3.$$

$$\text{Érythrine}\ \left.\begin{matrix}C^4H^{6iv}\\(C^8H^5O''')^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^8.$$

$$\text{Picro-érythrine}\ \left.\begin{matrix}C^4H^{6iv}\\C^8H^5O'''\\H^5\end{matrix}\right\}O^6.$$

Recherches expérimentales sur le siége des combustions respiratoires, par MM. A. ESTOR et C. SAINTPIERRE.

Les analyses des gaz du sang ont permis aux auteurs de déterminer les variations de l'oxygène sur différents points du torrent circulatoire. 100 volumes de sang contiennent en moyenne chez le chien :

	Oxygène.
Artère carotide	21,06
— rénale	18,22
— splénique	14,38
— crurale	7,62
Veine crurale	2,40

Le sang s'appauvrit donc plus en oxygène en allant du cœur aux membres qu'en traversant les capillaires généraux.

Les auteurs établissent :

1° Que la propriété d'absorber l'oxygène n'est pas exclusivement propre au sang et aux muscles, mais appartient à d'autres tissus; c'est un phénomène en dehors des combustions respiratoires;

2° Que la viscosité plus grande du sang qui sort d'un muscle en contraction, est due exclusivement au ralentissement de son cours.

corps constituants diminuée du nombre des corps entrés en réaction moins un. Or, 2 molécules d'acide sulfurique donnent une basicité égale à 4, les molécules sont au nombre de 3; donc le nouvel acide doit être bibasique.

L'étude des phénomènes chimiques conduit MM. Estor et Saint-pierre à admettre que les oxydations directes dites oxydations respiratoires ne se passent point dans la molécule même du tissu, mais sont exclusivement réservées au torrent circulatoire. En dehors du sang, il n'y a que des oxydations indirectes, suites de dédoublements.

Les auteurs concluent que les oxydations respiratoires ont lieu exclusivement dans le sang et ne sont limitées à aucun point particulier de son parcours : elles sont même très-actives dans le système artériel.

Les oxydations sont progressives, se compliquent de dédoublements dans le système artériel, puis, à la faveur du ralentissement de la circulation dans les capillaires, deviennent plus complètes et arrivent jusqu'à la destruction des composés dans les systèmes capillaire et veineux.

Nouvelles recherches sur la constitution chimique du vert Guignet, par M. SCHEURER-KESTNER.

Dans une précédente note (1), j'ai démontré que le vert Guignet n'est qu'un hydrate chromique de la formule :

$$\left.\begin{matrix} 2Cr^4 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^9 ;$$

mais la question de la formation de cet hydrate est restée indécise. En effet, je disais qu'il est difficile de déterminer s'il se forme un borate double décomposable par l'eau, ou si la masse verte obtenue par la fusion du bichromate de potassium avec l'acide borique n'est qu'un mélange des deux borates de chrome et de potassium, et j'ajoutais que l'on peut invoquer en faveur de la première hypothèse la présence de petites quantités de borate de potassium dans le vert Guignet, quelque soin que l'on ait apporté aux lavages de la substance au moyen de l'eau bouillante.

Les expériences que j'ai entreprises dans le but de résoudre cette question n'ont pas confirmé cette hypothèse. Bien au contraire, il est possible de préparer le vert Guignet en employant des substances ne renfermant ni potassium ni aucun autre métal alcalin.

En remplaçant dans le procédé ordinaire la préparation du vert Guignet, le bichromate de potassium par l'acide chromique, on obtient une masse verte boursouflée qui se désagrége au sein de l'eau, avec dégagement de chaleur, et forme un dépôt d'hydrate vert de chrome, tandis que l'acide borique entre en dissolution dans l'eau.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 23 (1865).

La substance verte obtenue de cette manière est identique avec le vert Guignet; elle a les mêmes propriétés et présente la même composition.

En se servant d'hydrate chromique le résultat est encore le même. J'ai préparé de l'hydrate chromique en précipitant par la soude une dissolution d'alun de chrome; l'hydrate précipité a été lavé, séché à 100° et mélangé avec de l'acide borique en excès. A la chaleur rouge, le mélange fond et prend peu à peu une belle coloration verte; il se forme du borate de chrome anhydre, tandis que l'eau de l'acide borique et de l'hydrate se dégage.

Le borate de chrome, mis en contact avec l'eau, se décompose en abandonnant un précipité d'hydrate de chrome vert, identique au vert Guignet.

Le précipité obtenu de cette manière a été lavé à l'eau bouillante, puis traité par une dissolution affaiblie de soude caustique bouillante, lavé et desséché à 110°. A l'analyse il a donné les résultats suivants:

Matière employée	1gr,1725
Eau obtenue	0gr,1910
Perte à la calcination avec l'acide fluorhydrique	0gr,0090

Ces nombres correspondent à la formule :

$$\left.\begin{matrix}2Cr^4\\ H^6\end{matrix}\right\}O^9$$

	Calculé.	Trouvé.
Eau	15,06	16,3

La perte de 9 millièmes éprouvée par le produit soumis à l'action de l'acide fluorhydrique provient d'une petite quantité d'acide borique qui s'y trouvait encore; mais cette quantité est trop minime pour changer le résultat de l'analyse.

Lorsqu'on prépare l'hydrate de chrome vert au moyen de l'hydrate ordinaire ou de l'acide chromique, il faut forcer la dose d'acide borique pour faciliter la fusion du mélange.

Il résulte de ce qui précède que pendant la préparation du vert Guignet, il se forme d'abord du borate de chrome. Ce sel se décompose par l'action de l'eau, comme les borates ferrique et aluminique, en hydrate et en acide borique libre. Le potassium du bichromate employé n'intervient pas dans la réaction; il ne sert que de fondant en se combinant à l'acide borique.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur le phosphore noir, par M. BLONDLOT (1).

L'auteur considère le phosphore noir comme le type du phosphore pur.

Il l'a obtenu en purifiant d'abord le phosphore blanc par plusieurs distillations successives, puis exposant le produit obtenu au soleil et distillant de nouveau.

Le phosphore, recueilli dans un ballon refroidi très-lentement, se solidifie en une masse blanche qui passe subitement au noir lorsque la température de l'eau n'est plus qu'à + 5 ou 6°.

Cette expérience de M. Blondlot ne manquera pas d'appeler l'attention des chimistes; il sera important, lorsqu'on répétera ce procédé un peu étrange, de bien purifier l'hydrogène qui sert à la distillation du phosphore.

On sait que la plus petite trace de certains métalloïdes ou métaux peut colorer le phosphore en noir.

La découverte de M. Blondlot, si elle se vérifie, est un fait des plu ntéressants. Bw.

Sur les métaux de la gadolinite, par M. Marc DELAFONTAINE (2).

En 1843, Mosander a découvert dans l'yttria deux nouvelles terres, l'erbine et la terbine, que M. Delafontaine vient de soumettre à un nouvel examen. L'yttria dont il s'est servi était extraite de la gadolinite et exempte de chaux, de manganèse, de cérium, etc. Le procédé indiqué par Berzelius (3) avait été suivi à cet effet. Pour séparer l'erbine et la

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 830.

(2) Voir *Bibliothèque universelle* et *Revue suisse* (archives des sciences physiques et naturelles), t. XXI, p. 97, oct. 1864; et t. XXII, janv. 1865.

(3) Voir *Traité de Chimie*, t. II, p. 164.

terbine de l'yttria, on a fait usage de bioxalate de potasse. Dans la solution azotique de l'yttria chauffée vers 70 ou 80° centigr., on a versé goutte à goutte du bioxalate; il se forme un précipité qui se redissout immédiatement par l'agitation; on continue l'addition du réactif jusqu'à ce qu'une dernière goutte produise un trouble permanent. Après plusieurs jours, il se forme un dépôt cristallin d'oxalate potassico-terreux. La même opération répétée une quinzaine de fois donne des oxalates qui laissent après la calcination un résidu jaune.

La plus grande partie de l'erbine se trouve dans ce résidu, et à partir de ce moment les précipitations donnent un résidu incolore contenant peu d'erbine. L'erbine impure est transformée en azotate neutre, puis dissoute dans l'eau et précipitée sous forme de sel double erbico-potassique par une dissolution de sulfate neutre de potasse, tandis que l'yttria et la terbine restent dans la dissolution. Cette opération, répétée une seconde fois, permet d'obtenir l'erbine à un plus grand degré de pureté.

Propriétés de l'erbine. — Les propriétés de l'erbine ainsi préparée s'accordent avec celles qui lui ont été assignées par Mosander. L'hydrate est blanc et attire fortement l'acide carbonique de l'air; calciné, il perd son eau et devient jaune. L'erbine obtenue par la calcination de l'oxalate d'erbine est également jaune. Les sels d'erbine sont tantôt incolores, tantôt doués d'une teinte améthyste pâle. L'azotate peut être fondu en un verre limpide jaune foncé. L'erbine chasse l'ammoniaque de ses combinaisons. Pour lever les doutes qui pourraient naître sur l'existence de l'erbine et conduire à l'assimiler à un mélange d'yttria et de cérium ou de didyme, l'auteur cite les faits suivants : Au chalumeau, l'yttria donne dans les deux flammes, avec le borax ou le sel de phosphore, une perle limpide, incolore à chaud et à froid; l'erbine se comporte de même.

Lorsque l'erbine contient du cérium, la perle est, dans la flamme oxydante, opaline, jaune foncé à chaud et peu ou point colorée à froid.

Le sous-azotate erbique, préparé par voie humide, est jaune foncé, le sous-azotate didymique est gris. L'yttria didymifère a une nuance chocolat clair, tandis que l'erbine est jaune. Le sulfate yttrico-potassique est soluble dans l'eau saturée de sulfate de potasse, ceux de cérium et de didyme ne le sont pas.

Séparation de l'yttria et de la terbine. — Après la précipitation de l'erbine par l'oxalate et ensuite par le sulfate de potasse, il reste en dissolution de l'yttria et de la terbine, retenant une petite quantité

d'erbine que l'on élimine par une nouvelle série de précipitations fractionnées (1).

Le mélange d'yttria et de terbine est dissous dans un acide et précipité ensuite par du bioxalate de potasse ; de cette manière on obtient des précipités qui ne sont pas solubles, au même degré, dans l'acide azotique étendu. Les plus solubles contiennent l'yttria, les autres la terbine. Séparées ainsi grossièrement, les terres sont redissoutes et soumises de nouveau à une série de précipitations partielles. En opérant ainsi, elles peuvent, à la longue, être obtenues assez exemptes l'une de l'autre pour qu'on puisse étudier leurs caractères.

Propriétés de la terbine. — Les propriétés de la terbine se rapprochent beaucoup de celles de l'erbine et de l'yttria. L'hydrate se présente sous la forme d'une masse gélatineuse blanche. Fortement calciné, le produit devient jaune en perdant de l'eau ; c'est une base plus énergique que l'erbine et l'oxyde de didyme, car elle chasse l'ammoniaque de ses sels déjà à froid. Les sels sont doués d'une teinte rose améthyste plus prononcée que celle des sels d'yttria. L'azotate terbique étendu est rose ; il devient de plus en plus foncé en se concentrant, mais sans cependant tirer sur le violet comme celui de didyme.

L'étude spectrale des trois terres fournit aussi des caractères pour les distinguer l'une de l'autre.

Les sels d'yttria sont dépourvus de la propriété de montrer un spectre d'absorption. M. Bahr a constaté le premier que si l'on place entre la flamme et l'appareil spectral une dissolution concentrée d'un sel d'erbine ou de terbine renfermée dans un tube en verre, les spectres présentent plusieurs bandes noires. Le spectre d'absorption du didyme, qui a d'abord été décrit par M. Gladstone, présente quelque analogie avec ceux de l'erbine et de la terbine. Une dissolution très-étendue d'azotate didymique, examinée sous l'épaisseur de 7 ou 8 centimètres, montre 3 raies noires, peu nettes. Ce spectre se confond avec

(1) Dans une de ses opérations, l'auteur a suivi le procédé proposé dernièrement par MM. H. Deville et Damour (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LIX, p. 270 [1864], et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. II, p. 339 [1864]) pour le dosage relatif du lanthane et du didyme contenus dans la parisite. En suivant les prescriptions indiquées, on obtient d'une part l'erbine avec un peu de ses congénères sous forme d'azotate basique insoluble, tandis que la majeure partie de l'yttria et de la terbine reste en dissolution. Après avoir lavé le sous-azotate jusqu'à ce qu'il commence à traverser le filtre, il faut le calciner, le transformer en oxalate double, puis traiter celui-ci par de l'eau aiguisée d'un cinquantième d'acide sulfurique, qui dissout les deux autres bases en laissant l'erbine dans un état suffisant de pureté. Les résultats obtenus ainsi sont peut-être moins exacts que ceux auxquels conduit l'autre méthode, mais il y a une grande économie de temps.

celui de terbine : on pourrait d'après cela révoquer en doute l'existence de ce dernier métal; mais l'azotate terbique, même fondu en un verre limpide, ne fait apparaître aucune raie nouvelle, les autres sont seulement un peu élargies et beaucoup plus noires. Il n'en est pas ainsi du didyme ; lorsqu'une partie de l'eau a été chassée par l'évaporation, les trois raies se transforment en bandes très-foncées, en même temps qu'il en surgit quatre autres; le tout constitue le spectre habituel du didyme; cependant avec des liqueurs très-concentrées on peut observer en plus trois ou quatre autres lignes, dont une ou deux difficiles à distinguer dans le violet. L'erbine donne ordinairement cinq raies et bandes, et huit quand elle est à l'état de dissolution sirupeuse. Deux bandes sont communes aux trois éléments, et l'une des raies de l'erbine se confond avec celle du didyme.

La formule générale des sulfates d'yttria, de terbine et d'erbine est

$$(RO,SO^3)^3 + 8HO;$$

l'auteur a déterminé au moyen de ces sels les poids atomiques des bases; il a précipité la terre par l'oxalate d'ammoniaque; il a trouvé les nombres 596 pour l'erbine et 500 pour l'yttria. Le poids atomique de la terbine avait d'abord été fixé à 571, mais les dernières expériences de l'auteur le portent à croire que ce nombre est trop élevé; en tout cas il reste supérieur à celui de l'yttria.

Les poids atomiques sont un argument de plus en faveur de l'existence de l'erbine et de la terbine.

Extraction très-simple du thallium, par M. R. BUNSEN (1).

Dans la grande fabrique de sulfate de zinc de Juliushütte, près de Goslar, on obtient, dans le traitement des pyrites de Rammelsberg, une lessive très-riche en thallium. Cette dissolution, dont la densité est de 1,441, contient, outre le sulfate de zinc qui y prédomine (21,74 p. $^0/_0$), du sulfate de cadmium, un peu de sulfate de cuivre et 0,05 p. $^0/_0$ de chlorure de thallium. Traitée par un volume égal d'acide chlorhydrique, elle donne un abondant précipité de chlorure de thallium; après la séparation du cuivre par l'hydrogène sulfuré, l'iodure de potassium y fait naître un précipité caractéristique d'iodure de thallium. Si, avant de séparer le cuivre par l'acide sulfhydrique, on ajoute au liquide une quantité suffisante d'hyposulfite de soude, l'iodure de thallium se précipite seul et le cuivre reste en dissolution.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 108.

En traitant environ 1 mètre cube de lessive par une dissolution renfermant 10 kilogrammes d'hyposulfite de soude et près de 2 kilogrammes d'iodure de potassium, M. Bunsen obtint 2k,7 d'un précipité gris jaunâtre qui fournit 910 grammes d'iodure de thallium pur.

Comme l'addition de l'acide chlorhydrique ou de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude complique les cristallisations en raison de la présence du sulfate de zinc, l'auteur a essayé un autre procédé qui est à la fois plus simple et plus économique. Il consiste à précipiter le cuivre, le cadmium et le thallium par l'introduction de lames de zinc dans la lessive froide; on lave rapidement la poudre métallique ainsi obtenue et on sépare le thallium du cuivre et du cadmium.

Un mètre cube de lessive a fourni, en peu de jours, par cette méthode, avec une dépense de 7k,4 de zinc dissous, 6k,4 d'un précipité spongieux qu'on a pu laver en quelques minutes sur un filtre en laine. Ce précipité contenait 4k,2 de cadmium, 1k,6 de cuivre et 0k,6 de thallium; il renfermait, en outre, un peu de zinc et de plomb. En le faisant digérer avec de l'eau acidulée par un peu d'acide sulfurique, le cadmium et le thallium se sont dissous avec dégagement d'hydrogène, et la dissolution, traitée par 500 grammes d'iodure de potassium, a donné 970 grammes d'iodure de thallium chimiquement pur, qu'on a pu laver facilement par décantation.

L'extraction du thallium pourrait encore se faire à meilleur marché, en le précipitant à l'état de chlorure; mais, dans ce cas, le cadmium restant dans l'eau-mère retiendrait une forte proportion de thallium, ce qui causerait une perte assez notable.

Remarques sur le wasium, par M. O. POPP (1).

D'après la comparaison des propriétés de l'oxyde de wasium avec celles de l'yttria et des oxydes de didyme et de cérium, il résulte, suivant l'auteur, que la faible différence de leurs réactions chimiques n'est pas suffisante pour établir l'existence d'un nouveau métal et qu'il convient de considérer l'oxyde de wasium comme un mélange dans lequel les propriétés des oxydes précités sont manifestées en raison de leur quantité.

Voici en quelques mots quels sont les caractères sur lesquels l'auteur appelle l'attention : les alcalis caustiques et leurs carbonates, l'acide oxalique et les oxalates agissent de la même manière sur les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 364. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

quatre oxydes. Le sulfate de wasium, dissous dans l'eau bouillante, se précipite en partie; la dissolution des sulfates des trois autres oxydes, préparée à froid, est précipitée à chaud. Le bisulfate de wasium est peu soluble dans l'eau à froid et à chaud; une partie y est insoluble, mais assez soluble dans l'acide chlorhydrique. Le bisulfate d'yttria est soluble à froid et se précipite à chaud; les bisulfates de didyme et de cérium sont peu solubles dans l'eau, mais assez solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le wasium et l'yttria donnent un verre incolore avec le borax dans les flammes d'oxydation et de réduction. Le didyme donne un verre presque incolore, et lorsqu'il y a beaucoup de matière, un verre d'un rouge améthyste. Le cérium donne un verre jaune devenant pâle pendant le refroidissement; avec peu de matière le phénomène n'est presque pas visible.

L'oxyde de wasium calciné constitue une poudre brunâtre qui a l'aspect du sable. L'yttria est une poudre d'un jaune blanc, et d'un jaune brun lorsqu'elle renferme du cérium. Le didyme, calciné modérément et au contact de l'air, est brun chocolat; calciné fortement et longtemps, il est presque blanc. L'oxyde de cérium change d'aspect suivant le degré d'oxydation; sa couleur varie depuis le jaune jusqu'au brun. Les chlorures des quatres oxydes ne sont pas volatils.

L'azotate de wasium, suivant M. Bahr (1), a une propriété caractéristique que l'auteur n'a pas constatée pour l'azotate d'yttria, mais il pense qu'elle dépend de l'état de concentration et du degré de neutralité des liquides. Ce caractère est du reste insuffisant pour établir l'existence du wasium.

Le mode de préparation suivi par M. Bahr est sans doute fautif, car il n'est pas possible d'admettre que l'oxyde de wasium est débarrassé complétement d'yttria, de didyme et de cérium.

En mettant les oxydes en digestion avec de l'azotate d'ammoniaque, les protoxydes ne se dissolvent pas en totalité. Le cérium qui y existe non-seulement à l'état de protoxyde, mais aussi à l'état de sesquioxyde, n'est pas dissous; les protoxydes ne sont pas même dissous intégralement après une longue ébullition.

Lorsqu'on transforme en sulfate l'oxyde qui reste après ce traitement et qui renferme de l'yttria, du didyme et du cérium, qu'on le dissout dans l'eau et qu'on le fait bouillir avec de l'hyposulfite de

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 134 (1864).

soude, les sulfates d'yttria et de didyme se précipitent, leur solubilité diminuant avec l'accroissement de température.

M. Bahr a examiné l'oxyde de wasium au spectroscope, mais il ne dit pas s'il a cherché à y constater la présence du didyme par le procédé de MM. Gladstone et Erdmann; il ne semble pas non plus s'être assuré de l'absence du cérium.

Plus tard il a trouvé l'oxyde de wasium dans l'orthite et la gadolinite; ces minéraux renferment en même temps de l'yttria, du cérium et du didyme. Suivant l'auteur, ce fait ajoute à la probabilité de la supposition que l'oxyde de wasium n'est que de l'yttria renfermant du cérium et du didyme. Peut-être, en appliquant le procédé des précipitations partielles de Mosander à l'oxyde de wasium, pourra-t-on séparer les différents oxydes qui le constituent.

Suivant M. J. Nicklès (1), l'yttria est précipitée incomplétement par l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux; il n'en est rien suivant l'auteur. L'yttria est précipitée dans ce cas en totalité et se distingue par là de la magnésie, avec laquelle elle a d'ailleurs tant de ressemblance. L'auteur, après avoir précipité l'yttria par l'ammoniaque, a toujours trouvé dans la liqueur filtrée de la matière dissoute, mais c'est constamment de la chaux qui accompagne l'yttria et qui ne peut en être séparée qu'autant qu'on la précipite avec de l'ammoniaque débarrassée d'acide carbonique.

Sur les peroxydes de nickel et de cobalt, par M. O. POPP (2).

Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'un sel de nickel de l'acétate, puis de l'hypochlorite de soude, il ne se produit aucun changement à froid; en faisant bouillir, il se sépare un peroxyde d'un bleu foncé, presque noir. En se servant d'un petit tube à réaction, le peroxyde recouvre la paroi du verre d'un enduit à éclat métallique; lorsqu'on décante le liquide, la coloration paraît d'un bleu violet foncé. La réaction dépasse en sensibilité celle du manganèse, qu'on exécute d'une manière analogue; la moindre trace de nickel peut être reconnue de cette façon. Le précipité se dissout dans l'acide azotique concentré; il se forme un sel de protoxyde; il se dissout également dans l'acide chlorhydrique en déterminant un dégagement abondant de chlore et en formant du protochlorure de nickel.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 316.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 363. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

Lorsqu'on ajoute de l'acétate de soude à une dissolution de sel de cobalt, elle se colore en rose intense; lorsqu'on ajoute de l'hypochlorite de soude, la couleur devient jaune brun clair. Cette coloration se produit déjà à froid : le liquide devient opaque, presque noir; à l'ébullition, il ne se produit pas de précipité.

Lorsqu'on ajoute du carbonate alcalin à la dissolution et qu'on la fait bouillir, tout le peroxyde se précipite avec une couleur d'un vert brun foncé. Lorsque la dissolution renferme du cobalt et du nickel à la fois, celui-ci se comporte différemment et n'est plus précipité qu'autant qu'on ajoute du carbonate de soude.

L'auteur pense que dans ces réactions le nickel et le cobalt existent à l'état de peroxydes, et il s'appuie sur ce que le manganèse placé dans les mêmes circonstances se présente sous forme de peroxyde.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur une nouvelle espèce minérale du Cornouailles, la devilline, par M. F. PISANI (1).

Ce nouveau minéral, auquel l'auteur propose de donner le nom de *devilline* en l'honneur de M. H. Sainte-Claire Deville, se présente en croûtes testacées composées d'une infinité de petites lames cristallines, recouvertes par de la *langite*.

Elle possède la double réfraction, elle est d'un bleu vert très-pâle, elle happe à la langue, elle tache les doigts. Elle est insoluble dans l'eau; elle se dissout dans les acides étendus et dans l'ammoniaque. Elle se distingue de la langite en ce que sa dissolution se trouble par l'oxalate d'ammoniaque.

C'est un sous-sulfate de cuivre hydraté avec environ 8 p. % de chaux, qui remplace, sans doute, en partie l'oxyde de cuivre, car on ne parvient, ni au moyen de l'eau. ni par le microscope polarisant, à y déceler l'existence du gypse.

L'analyse a donné :

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 813.

		Oxygène.		Rapports.
Acide sulfurique	23,65	14,1		3
Oxyde de cuivre	51,01	10,3		
Chaux	7,90	2,2	13,1	3
Protoxyde de fer	2,77	0,6		
Eau	16,60	14,7		3
	101,93			

Ce qui conduit à la formule :

$$(CuO,CaO,FeO)^3 SO^3 + 3Aq.$$

Sur la téphroïte, par **M. G. J. BRUSH** (1).

Le silicate de manganèse provenant de Franklin (New-Jersey), et que M. Thomson a analysé le premier, a été décrit, plus tard, par M. Breithaupt sous le nom de *téphroïte*. Les échantillons sur lesquels ce savant a opéré provenaient de Sparta (New-Jersey). M. G. J. Brush, à son tour, a examiné ce minéral, et il résulte de ses recherches, ainsi que de celles de M. Descloizeaux, que la téphroïte a beaucoup d'analogie avec la chrysolithe : couleur gris cendré, éclat vitreux, dureté 6, densité, d'après M. Breithaupt, 4,10, pouvant se cliver suivant deux plans presque perpendiculaires. M. Descloizeaux a constaté que les propriétés optiques des deux minéraux se rapprochent aussi beaucoup; de même, la formule générale de leur composition RO,SiO^3 ou $2RO,SiO^2$ est aussi identique.

A la température du blanc soudant, la téphroïte fond facilement en une masse noire en dégageant des vapeurs de zinc, ce qui est dû au minerai de zinc qui s'y trouve mêlé; à l'aide de fondants, on peut déceler la présence du manganèse, du fer et de la silice. Chauffée dans un tube d'essai, elle donne des traces d'eau; l'acide chlorhydrique la dissout sans dégager de chlore; cette dissolution, chauffée, devient gélatineuse.

En soumettant la téphroïte à l'analyse, on a trouvé les résultats suivants :

Acide silicique	30,19
Protoxyde de manganèse	65,59
Protoxyde de fer	1,09
Magnésie	1,38
Chaux	1,04
Oxyde de zinc	0,27
Perte	0,37

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 165.

A Stirling, l'auteur a découvert deux variétés d'un minéral ayant beaucoup d'analogie avec la téphroïte de M. Breithaupt; sa couleur est brune ou rougeâtre; il est moins fusible que la téphroïte. Sous le choc du marteau, ce minéral devient phosphorescent en émettant une lueur verte.

Les analyses de la variété brune (n° I) et de la variété rouge (n° II), faites par M. P. Collier et M. A. Hague, ont donné la composition suivante :

	I.	II.
Acide silicique	30,55	31,73
Protoxyde de manganèse	52,32	47,62
Protoxyde de fer	1,52	0,23
Magnésie	7,73	14,03
Chaux	1,60	0,54
Oxyde de zinc	5,93	4,77
Perte	0,28	0,35

Si l'on considère l'oxyde de zinc comme un corps étranger, on peut aussi admettre pour cette variété la formule générale $2RO,SiO^3$ ou $3RO,SiO^3$. Seulement la quantité de magnésie varie de telle manière, que si l'on admet la formule $(^1/_2\ MgO + {}^1/_2\ MnO)^2\ SiO^2$ pour la variété analysée par M. Damour, celle examinée par M. Hague aurait pour formule $(^1/_3\ MgO + {}^3/_2\ MnO)^2\ SiO^2$, tandis que le minéral examiné par MM. H. Deville, Thomson, Rammelsberg et par l'auteur, aurait pour composition $(MnO)^2\ SiO^2$.

Étude sur les roches feldspathiques, par M. TSCHERMACK (1).

Les minéraux désignés sous le nom collectif de *feldspaths* ont excité, à cause de leur importance et de leur grande diffusion dans la nature, l'attention des géologues, des minéralogistes et des chimistes, et ont donné lieu à un très-grand nombre d'observations et de recherches.

Mais ces dernières, et surtout les analyses chimiques, ont conduit à des complications de plus en plus embarrassantes, puisque des minéraux en apparence semblables offraient une composition différente, à tel point que beaucoup d'entre eux ne pouvaient pas être caractérisés d'une manière précise ou ne cadraient plus avec les systèmes adoptés : il en a surtout été ainsi des feldspaths renfermant de la chaux et de la soude.

On avait, pour cette raison, plusieurs fois émis l'opinion que ces feldspaths pourraient bien être des mélanges de combinaisons isomorphes.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 58. 1865.

L'auteur a cherché à démontrer l'exactitude de ce point de vue; et en discutant les observations déjà publiées, en s'appuyant sur des expériences originales, il établit que tous les feldspaths sont des mélanges de 3 composés que l'adulaire, l'albite et l'anorthite nous présentent à l'état de pureté presque absolue.

Les feldspaths potassiques, compris sous le nom d'orthose, sont des pénétrations régulières et réciproques d'orthose et d'albite, quoique ces composés ne soient pas isomorphes, le premier cristallisant dans le système monoclinique, le second dans le système triclinique. Mais la manière particulière dont les cristaux d'albite se groupent généralement deux à deux en donnant naissance à des formes complexes ayant des dimensions semblables à celles de l'adulaire, est cause que l'introduction de l'albite non isomorphe modifie si peu les formes de l'orthose.

Les autres feldspaths sont des mélanges isomorphes d'albite et d'anorthite, renfermant quelquefois de petites quantités d'orthose; ce qu'on appelle oligoclase, andésine, labradorite, ne sont que les termes isolés d'une série continue. Ce sont précisément ces feldspaths particuliers, qu'il avait été jusqu'ici impossible de classer, qui constituent les termes intermédiaires.

L'auteur range parmi les feldspaths les deux raretés minéralogiques suivantes : l'hyalophane, contenant de la baryte, et la danburite, qui à la place de l'alumine renferme de l'acide borique.

L'isomorphisme partiel de l'orthose et de l'albite, ainsi que l'isomorphisme plus complet de l'albite, de l'anorthite, de la danburite, celui de l'orthose et du feldspath barytique, dérivent de leur constitution atomique semblable, que l'auteur représente dans le tableau suivant :

Anorthite	$Ca^2Al^2Al^2Si^4O^{16}$	Oligoclase, Andésine, La-
Albite	$Na^2Al^2Si^2Si^4O^{16}$	bradorite, etc.
Adulaire	$K^2Al^2Si^2Si^4O^{16}$	Orthoclase, Sanidine, etc.
Feldspath barytique	$Ba^2Al^2Al^2Si^4O^{16}$	Hyalophane.
Danburite	$Ca^2B^2B^2Si^4O^{16}$	

Les noms de gauche sont ceux des combinaisons simples, ceux de droite indiquent les minéraux provenant de leurs mélanges.

Ces formules, à côté de leurs indications pour ainsi dire cristallographiques, expriment en même temps des relations et constitutions chimiques.

En effet, le mode de formation et les propriétés de ces silicates démontrent que le silicium Si^4 y joue un autre rôle que le silicium Si^2,

et que des réactions chimiques permettent de distinguer ces deux états de l'acide silicique (?).

La classification des feldspaths ordinaires se simplifiera donc très-notablement, d'après les idées de l'auteur, puisqu'on n'a plus affaire qu'à trois espèces fondamentales de feldspaths, dont les mélanges donnant naissance à des variétés ou subdivisions, constituent les autres membres de la famille feldspathique.

Sur une météorite du Chili; par M. C. A. JOY (1).

A 50 milles anglais de Copiapo, dans la province d'Atacama, on a trouvé une pierre météorique qui a été analysée par M. C. A. Joy (2).

La croûte extérieure se composait, comme d'habitude, d'oxyde de fer; sur les surfaces polies et corrodées on ne voyait pas de lignes régulières, mais seulement quelques points disséminés. Son poids brut était de 1784 grammes, sa densité 4,35. La partie métallique précipitait le cuivre d'une dissolution de sulfate de cuivre.

La masse terreuse qui y était disséminée avait la couleur et la dureté de l'olivine ou de la labradorite. Comme l'aimant ne suffisait pas pour séparer le fer, l'auteur a traité un fragment par l'eau régale, et précipité la dissolution par le chlorure de baryum, puis par l'hydrogène sulfuré et, enfin, par le molybdate d'ammoniaque; il a constaté la présence du soufre, du cuivre, de l'étain et du phosphore. En faisant un second essai, il y a trouvé également du fer, de l'alumine, du nickel, du cobalt, du manganèse et de la chaux.

En moyenne, il s'y trouvait :

68,19	parties solubles dans l'eau régale.
31,81	— insolubles —

Comme probablement une partie des matières terreuses avait été extraite par l'eau régale, l'auteur admet que, de tous les principes que contenait la dissolution (colonne I), l'alumine, la chaux et une partie du fer se trouvaient dans la pierre sous forme de silicates. Pour déterminer la quantité de fer combinée à la silice, il a considéré la perte pour 100 parties comme représentant de l'oxygène et a admis une quantité de fer correspondante.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 167. 1865.

(2) *Sillim. Americ. Journal* [2], t. XXXVII, n° 110, p. 243.

D'après cette manière de voir, il établit la colonne II

	I.		II.
Fer	77,48		70,83
Nickel	7,77		7,77
Cobalt	1,23		1,23
Manganèse	0,55		0,55
Chaux	1,80		1,80
Alumine	5,02		5,02
Soufre	3,95		3,95
Phosphore	0,17		0,17
Cuivre	0,06		0,06
Acide stannique	0,04		0,04
	98,07	FeO	8,55
Oxygène (?)	1,93		99,97
	100,00		

La partie insoluble dans l'eau régale a été calcinée avec du carbonate de soude, puis soumise à l'analyse.

On a trouvé en moyenne :

Silice	65,04
Magnésie	13,45
Protoxyde de fer	14,42
— de chrome	1,50
Alumine	1,10
Protoxyde de manganèse	3,07
Chaux	1,01
Nickel et cobalt	0,23
	99,82

On peut déduire de là que la composition en centièmes de toute la pierre météorique est :

	Partie à l'état métallique.		Partie à l'état de silicate.	
Fe	48,298	SiO^3	20,689	Cette partie peut être considérée comme un mélange de fer chromé, d'olivine et de labradorite.
Ni	5,298	MnO	0,976	
Co	0,838	Cr^2O^3	0,477	
Mn	0,375	NiO,CoO	0,073	
Cu	0,040	FeO	10,417	
S	2,693	MgO	4,278	
Ph	0,115	Al^2O^3	3,772	
	57,657	CaO	1,548	
		SnO^2	0,189	
			42,419	

Ces éléments peuvent se répartir de la manière suivante :

Fer nickelifère (contenant du Co, Mn et Cu)	48,689
Protosulfure de fer	7,405
Fer chromé	0,701
Schreibersite	1,563
Olivine	11,677
Labradorite	29,852
Acide stannique	0,189
	100,076

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouvelle manière de titrer les dissolutions des sels d'argent, par M. le doct. Hermann VOGEL (1).

Suivant l'auteur, la méthode de Gay-Lussac, pour le dosage des sels d'argent, méthode que l'on suit habituellement, présente quelques inconvénients; c'est ainsi qu'il est très-difficile d'apercevoir exactement le point de saturation; de plus, la présence de substances organiques empêche la précipitation complète du chlorure d'argent, ce qui serait encore une cause d'erreur assez grave.

Pour remédier à ces défauts, M. le docteur Hermann Vogel propose une méthode simple et facile, basée sur l'emploi de l'iodure de potassium comme réactif précipitant, de l'acide azotique chargé d'acide azoteux, et de l'amidon, comme indicateurs du point de saturation.

En effet, si l'on verse de l'iodure de potassium dans la dissolution d'un sel d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent; d'autre part, si l'on ajoute de l'iodure de potassium à un mélange d'amidon et d'acide azotique chargé d'acide azoteux, le liquide se colore immédiatement en bleu, par suite de la formation d'iodure d'amidon. Si donc on mélange une dissolution d'un sel d'argent avec de l'acide azotique et une dissolution d'amidon, et si l'on ajoute de l'iodure de potassium, les deux réactions se feront simultanément : il se forme de l'iodure d'argent qui se précipite et de l'iodure d'amidon qui colore tout le liquide en bleu (ou en bleu verdâtre). Lorsqu'on agite le mélange, cette coloration disparaît immédiatement tant qu'il reste encore le moindre excès

(1) *Annales de Poggendorf*, 1865, n° 2.

sel d'argent non décomposé; mais si, par une nouvelle addition odure de potassium, on a atteint le point de saturation, une seule utte du réactif suffit pour donner à tout le liquide une coloration eue persistante.

On peut employer indifféremment l'iode libre ou l'iodure de potassium; les résultats sont les mêmes, puisque, dans tous les cas, une olécule d'iode précipite une molécule d'argent.

$$KI + AgAz\Theta^3 = KAz\Theta^3 + AgI$$
$$6\,I + 6\,AgAz\Theta^3 = AgI\Theta^3 + 5\,AgI + 3\,Az^2\Theta^5.$$

L'auteur conseille de préparer ces différents réactifs de la manière ivante :

1° *Dissolution d'iodure de potassium.* — 10 grammes d'iodure de potasum, chimiquement pur et bien desséché, sont dissous dans l'eau, de anière que la dissolution occupe exactement le volume d'un litre : n y ajoutant encore 23,4 centimètres cubes d'eau, on obtient une liqueur dont 1 centimètre cube précipite exactement 1 centigramme argent. L'iodure de potassium, tel qu'on le trouve dans le commerce, it généralement assez pur; cependant, si l'on n'est pas sûr de sa puté, il est facile de l'essayer en s'en servant pour titrer une dissolun contenant une quantité connue d'azotate d'argent. Pour des essais us délicats, cette dissolution d'iodure de potassium peut être étendue 10 fois plus d'eau.

2° *Acide azotique contenant de l'acide azoteux.* — On dissout 1 gramme sulfate de protoxyde de fer pur dans 1000 grammes d'acide azoque pur à 1,2 de densité. Il est à remarquer qu'après un certain mps ce réactif n'est plus sensible, c'est-à-dire que par l'addition d'ioure de potassium et d'amidon, il ne se colore plus en bleu; mais il it facile de lui rendre cette propriété en y ajoutant, de nouveau, un eu de sulfate de fer.

3° *Dissolution d'amidon.* — 1 partie d'amidon est traitée par 100 pares d'eau chaude comme d'habitude; on laisse déposer, on décante le quide clair, puis on ajoute pour 100 centimètres cubes 20 parties e salpêtre pur en poudre. Cette dissolution se conserve pendant six maines et même plus.

Pour faire commodément un essai à l'aide de ces réactifs, on prend centimètre cube de la liqueur à titrer, on y ajoute 1 centimètre cube 'acide azotique et 10 à 12 gouttes de la dissolution d'amidon; puis à aide d'une burette graduée, on y fait tomber quelques gouttes d'ioure de potassium. Si la dissolution est riche en sel d'argent, il se

forme un précipité jaune ; un peu plus tard seulement apparaît la coloration bleue ; si, au contraire, la dissolution est assez étendue, le liquide prend immédiatement une teinte bleue qui disparaît lorsqu'on l'agite. On ajoute avec précaution de l'iodure de potassium tout en remuant continuellement le liquide ; bientôt il arrive un moment où la décoloration se fait plus lentement ; il suffit alors souvent d'une seule goutte de réactif pour produire une coloration persistante : le nombre de centimètres cubes employés indique immédiatement la teneur en argent de la dissolution essayée.

Si l'on opère sur des solutions concentrées, il arrive quelquefois que l'amidon est altéré pendant l'essai ; on remédie facilement à cet inconvénient en ajoutant encore quelques gouttes de la dissolution d'amidon.

Cette méthode a donné des résultats très-exacts même en présence d'acides, de matières organiques, etc. ; cependant elle n'est pas applicable si la dissolution contient des substances qui décomposent l'iodure d'amidon, telles que les sels de mercure, ceux de protoxyde d'étain, l'acide arsénieux, etc., ou bien des corps qui colorent déjà la dissolution, tels que les sels de cuivre.

Recherche et dosage de l'arsenic dans le sous-azotate de bismuth, par M. GLÉNARD (1).

Pour rechercher l'arsenic dans le sous-azotate de bismuth, on calcine un peu du produit dans un tube pour chasser l'acide azotique, puis on ajoute sur la poudre même un morceau gros comme la tête d'une épingle d'acétate de soude ou de potasse ; ensuite on chauffe plus fort, et s'il y a de l'arsenic, il se dégage une odeur alliacée de cacodyle tout à fait caractéristique.

Pour doser cet arsenic une fois qu'il est reconnu, on calcine 5 gr. de sous-azotate de bismuth de manière à ne pas laisser fondre l'oxyde restant, qu'on mélange avec la moitié de son poids de sel marin.

On introduit le mélange dans une cornue tubulée, communiquant avec un tube en U, puis on ajoute de l'acide sulfurique pur, exempt d'arsenic ; le gaz chlorhydrique va se condenser dans l'eau du tube en U, en même temps qu'il se fait du chlorure d'arsenic volatil qui distille aussi et va se condenser dans le même tube. Une fois le dégagement d'acide chlorhydrique cessé, on arrête la distillation, on précipite l'arsenic à l'état de sulfure, qu'on recueille, qu'on lave et qu'on pèse sur un filtre.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. 1, 4e sér., p. 217.

Fer contenu dans le sang, par **M. E. PELOUZE** (1).

M. Pelouze a déterminé par le procédé Margueritte le fer contenu dans les cendres du sang.

« En résumé, dit l'auteur, il y a dans 10000 parties du sang des oiseaux 3 à 4 parties de fer et dans celui de l'homme et des mammifères 5 à 6 parties. »

Tel est, en effet, le résultat obtenu par l'auteur dans les circonstances de ses expériences qui ont porté sur le sang des animaux suivants : bœuf, porc, oie, dinde, poulet et canard.

Moyen pour déceler de minimes quantités d'alcool dans les liquides, par **M. CARSTANJEN** (2).

Le liquide à essayer est mélangé avec un peu de noir de platine et chauffé à 40°. L'alcool, s'il y en a, est transformé en acide acétique, qu'on sature par la potasse et qui, évaporé puis calciné avec de l'acide arsénieux, dégage de l'odeur bien connue du cacodyle.

Titrage des savons par la méthode volumétrique, par **M. PONS** (3).

M. Pons prend pour type le savon de Marseille, auquel il trouve la composition suivante :

Soude	6
Acides gras	64
Eau	30
	100

D'après le calcul, 1 gramme de ce savon est exactement neutralisé par $0^{gr},1074$ de chlorure de calcium. Ainsi une liqueur normale, formée de $1^{gr},074$ de chlorure de calcium dissous dans l'eau distillée, de manière à faire juste un litre, sera exactement saturée, à volume égal, par une deuxième liqueur formée de 10 grammes de savon, de 100 centimètres cubes d'alcool à 85°, et d'une quantité suffisante d'eau, pour avoir occupé le volume de 1 litre. Aussitôt qu'on ajoutera la plus petite quantité de liqueur savonneuse en excès, on obtiendra par l'agi-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 881.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e sér., p. 220.

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e série, p. 290.

tation une mousse persistante, caractéristique comme dans le procédé de Clarke.

Ayant ainsi une liqueur normale de chlorure de calcium, on prendra 10 grammes du savon à essayer, on les dissoudra dans 100 centimètres cubes d'alcool à 85°; on filtrera pour éliminer les matières terreuses; on lavera bien le filtre, et on ajoutera de l'eau distillée pour compléter un litre. On prendra 10 centimètres cubes de la liqueur normale de chlorure de calcium, et à l'aide d'une burette, on versera la liqueur savonneuse jusqu'à l'apparition de la mousse.

S'il faut 20, 30, 40 centimètres cubes de solution savonneuse pour saturer les 10 centimètres de la liqueur normale, la richesse du savon n'est que 10/20 = 50, 10/30 = 33, ou 10/40 = 25 p. % de celle du savon type.

M. Pons a titré par cette méthode cinq espèces de savon, et voici les résultats qu'il a obtenus :

		Richesse rapportée à celle du savon type.
Savon noir	13,1	75 p. %
— blanc ordinaire	8,6	116 —
— de toilette	9,5	105 —
— amygdalin	7,7	130 —
— de Marseille ordinaire	9,7	103 —

Il faut remarquer qu'un savon mal lavé, ou un savon fait à froid, et gorgé de lessive, pourra paraître par cet essai meilleur (plus riche) que des savons normaux, le carbonate de soude (que l'alcool peut ne pas laisser en entier indissous) réagissant sur le chlorure de calcium comme le fait le savon lui-même.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques composés du cétyle, par M. E. DOLFUS (1).

L'auteur s'est attaché dans ce travail à la comparaison des propriétés de plusieurs éthers homologues de la série cétylique, qu'il a préparés à l'état de pureté.

L'acétate de cétyle se forme lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique desséché dans de l'alcool cétylique dissous dans de l'acide acé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 283. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

tique cristallisable et qu'on chauffe le mélange. En ajoutant de l'eau, il se sépare une huile qu'on lave d'abord avec une dissolution étendue de carbonate de soude, puis avec de l'eau chaude, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide. L'acétate de cétyle est un liquide oléagineux, incolore, rappelant l'odeur de l'acide acétique. A 14° centigr., il se prend en une masse cristalline, composée d'aiguilles; il se liquéfie entre 18 et 19°. Son poids spécifique, à 20° centigr., est 0,858; sous une pression de 202,5 millim. de mercure (la pression barométrique extérieure étant de 752,5 millim.), il distille de 220 à 225° centigr.

Le butyrate de cétyle, préparé d'une manière analogue, est une huile incolore d'une odeur faible, rappelant celle de l'acide butyrique. Il se prend en cristaux à + 15° centigr. et se liquéfie à 20° centigr.; il bout entre 160 à 170° centigr., sous une pression de 202,5 millimètres de mercure.

Le valérate de cétyle, obtenu par le même procédé, est une matière grasse incolore, ayant un peu l'odeur de l'acide valérique. Il fond à 25° centigr., se solidifie à 20° centigr. Sa densité est 0,852 à 20° centigr. Il bout entre 280 et 290° centigr., sous une pression de 202 millimètres de mercure.

L'auteur n'a pas pu obtenir le formiate de cétyle; en général, la facilité de préparer les éthers cétyliques s'accroît à mesure que le poids atomique de l'acide s'élève.

Le tableau suivant fait ressortir les rapports qui existent entre les propriétés des éthers cétyliques.

	Acétate de cétyle.	Différence.	Butyrate de cétyle.	Différence.	Valérate de cétyle.
Point d'ébullition à la pression de 202 millimètres de mercure. .	222-225°	40°	260-270°	20°	280-290°
Point de fusion.......	18°,5	1° 1/2	20°	5°	25°
Point de solidification.	14°	»	15°	»	20°
Densité à 20°.........	0,858	»	0,856	»	0,852

L'auteur, en préparant l'aldéhyde cétylique, a trouvé qu'elle fondait entre 46 et 47° centig., et se solidifiait à 45° centigr. M. Fridau avait fixé le point de fusion à 52° centigr. et le point de solidification à 50° centigr. Voici la solubilité de l'aldéhyde cétylique dans l'éther et l'alcool : 100 parties d'éther dissolvent, à 0°, 11 parties, et à 16°,

16 parties d'aldéhyde; 100 parties d'alcool à 98 centièmes dissolvent, à 16°, 0,64 parties, et à la température de l'ébullition 12 parties d'aldéhyde ; enfin, 100 parties d'alcool à 84 centièmes dissolvent 0,23 parties à 16°, et à la température de l'ébullition 4 parties d'aldéhyde.

L'aldéhyde cétylique ne se combine ni à l'ammoniaque ni aux bisulfites. Sa dissolution alcoolique est à peine altérée à la température de l'ébullition par l'azotate d'argent ammoniacal.

Recherches sur l'essence de *Myrtus pimenta*, par M. C. OESER (1).

L'auteur a établi que l'essence de *Myrtus pimenta* a une composition analogue à celle de l'essence de girofle. L'essence brute a les propriétés suivantes : elle est visqueuse, d'un brun clair et présente une odeur semblable à celle de l'essence de girofle; à 8°, sa pesanteur spécifique est 1,03. Mise en contact avec de la potasse concentrée, elle s'échauffe et se trouble; à chaud, après addition d'eau, ce trouble disparaît et une huile neutre vient surnager le liquide aqueux. Desséchée sur le chlorure de calcium, et après plusieurs rectifications, cette huile bout à 255° centigrades; sa densité est de 0,98 à 8°; elle est incolore, assez épaisse et d'une odeur rappelant celle de l'essence de térébenthine. Elle dévie faiblement à gauche le plan de polarisation. C'est un hydrocarbure identique avec celui qu'on extrait de l'essence de girofle, et isomère de l'essence de térébenthine. L'auteur pense que sa composition doit être exprimée par la formule $C^{15}H^{24}$.

La partie dissoute dans la potasse qui constitue le tiers environ de l'essence brute est, après élimination complète de l'hydrocarbure, séparée de l'alcali par l'acide sulfurique étendu, lavée et soumise à la distillation. On obtient ainsi une huile qui a tous les caractères de l'acide eugénique. L'auteur a repris l'étude des propriétés chimiques de cet acide et a constaté les faits suivants : Traité par l'acide azotique fumant, il s'oxyde et se transforme en acide oxalique et en une résine d'une saveur amère. Avec l'acide sulfurique concentré, il ne donne pas de sulfacide, mais une résine rouge. Le perchlorure de phosphore le noircit, il se forme du protochlorure de phosphore en même temps qu'un gaz inflammable brûlant avec une flamme verte.

Le protochlorure de phosphore, ajouté à son volume d'acide eugénique, réagit lentement à froid; vers 60° centigrades, l'action est plus énergique et la température du mélange s'élève à 120° centigrades : il

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 277. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

se dégage de l'acide chlorhydrique, du protochlorure de phosphore en excès et un gaz brûlant avec une flamme verte. On chauffe à 130° centigrades le résidu, qui se prend en une masse d'un jaune paille foncé. On peut en extraire deux produits différents, dont l'un est soluble et l'autre insoluble dans l'éther. Le premier est une huile épaisse de couleur foncée, qu'il n'a pas été possible de séparer complétement de l'autre produit, mais il présente tous les caractères de l'acide eugénique anhydre

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\} O$$

Ce composé est plus visqueux que l'acide eugénique et ne se volatilise pas sans décomposition; en contact avec la potasse aqueuse, il se dissout en régénérant de l'acide eugénique.

Le produit, insoluble dans l'éther, se présente à l'état d'une poudre amorphe d'un jaune paille, très-peu soluble dans l'alcool; l'eau bouillante en dissout une partie et devient acide. Cette dissolution produit avec l'acétate de plomb un précipité d'un jaune clair, colore les sels de fer au maximum en vert en les ramenant au minimum, transforme le bichlorure de mercure en protochlorure, surtout à chaud, et réduit l'azotate d'argent. Cette combinaison se dissout dans les alcalis en donnant un liquide d'un brun clair, qui, spontanément et par la chaleur, se fonce; distillée avec de l'acide sulfurique étendu, elle dégage de l'acide eugénique.

Lorsqu'on la chauffe, elle se boursoufle sans fondre; il se dégage en même temps des gaz qui renferment du phosphore et il reste une masse charbonneuse dans laquelle on constate la présence de l'acide phosphorique. La combinaison renferme donc les éléments de l'acide eugénique et de l'acide phosphoreux. Sa formule est $C^{10}H^{13}PhO^4$. C'est de l'acide *eugénylphosphoreux*, qui dérive de l'acide phosphoreux

$$\left.\begin{matrix} Ph''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

par la substitution du radical eugényle à l'hydrogène

$$\left.\begin{matrix} Ph''' \\ (C^{10}H^{11}O)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^3;$$

il est analogue à l'acide éthylphosphoreux

$$\left.\begin{matrix} Ph''' \\ (C^2H^5) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^3$$

découvert par M. Wurtz; sa formation et ses principales propriétés chimiques ont, du reste, beaucoup de rapports avec ce dernier acide. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$5\left(\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PhCl^3 = 3HCl + \left.\begin{matrix}Ph'''\\C^{10}H^{11}O\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Sur l'éricinone, l'arbutine et l'acide quinique par M. C. ZWENGER et HIMMELMANN (1).

En examinant les produits de la distillation de l'acide quinique, parmi lesquels M. Woehler pensait avoir trouvé, outre l'hydroquinone et un peu d'acide salicylique, de l'acide benzoïque, de l'acide phénique et du benzol, MM. C. Zwenger et C. Himmelmann (2) n'ont pas trouvé traces de ces deux derniers corps; mais ils ont obtenu beaucoup d'acide benzoïque, de l'hydroquinone et de la pyrocatéchine.

L'éricinone, que M. Uloth a extraite des *éricinées*, s'y trouvait également à côté de la pyrocatéchine. Les auteurs ont reconnu que cette éricinone et l'hydroquinone étaient identiques. Cette identité, qui avait déjà été soupçonnée par Hesse, fut prouvée en opérant sur l'éricinone préparée par M. Uloth lui-même. Par la distillation de l'acide quinique, il est très-difficile d'obtenir de l'hydroquinone qui ne soit pas souillée par des corps étrangers; dans ce cas, son point de fusion n'est plus aussi élevé et, après quelque temps, elle prend une couleur plus foncée. Malgré cela, traitée à chaud par l'azotate d'argent, elle donne de l'hydroquinone ou de la quinone verte; cette réaction se produit également avec l'éricinone de M. Uloth; les auteurs en ont conclu que c'était de l'hydroquinone impure.

Ils ont recherché si, indépendamment des baies de mirtille, d'autres végétaux de la famille des éricinées contenaient aussi de l'acide quinique, de l'arbutine ou un autre corps qui pût fournir de l'hydroquinone. A cet effet, ils ont traité une infusion aqueuse de *pyrola umbellata* par l'acétate de plomb. Le précipité obtenu ne contenait pas traces d'acide quinique; la dissolution, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporée à sec, a fourni un résidu dans lequel il se trouvait de l'hydroquinone et de la quinone, mais il ne s'en est pas séparé de cristaux d'arbutine. On n'obtient ceux-ci qu'en faisant digérer

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 109. 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 203.

le résidu avec un mélange de 8 parties d'éther et 1 partie d'alcool, qui enlève les corps empêchant la cristallisation.

L'arbutine, préparée de cette manière, avait tous les caractères qui lui sont propres : point de fusion à 170°, composition $C^{24}H^{16}O^{14}$ (à 100°); traitée par un acide, elle se dédoublait en sucre et en hydroquinone. Cette séparation était produite même par l'acide acétique et paraissait aussi se faire graduellement, sans l'intervention d'un acide. L'arbutine, desséchée à l'air, contenait 11,7 p. $^0/_0$ = 4 équivalents d'eau de cristallisation, tandis que celle qu'on avait extraite des feuilles de busserole n'en contenait que 1 équivalent.

La *pyrola umbellata* fournit une quantité notable d'arbutine ; les auteurs recommandent son emploi pour l'extraction de ce corps.

Production de phloroglucine au moyen du cachou, par M. HLASIWETZ (1).

M. J. Malin a découvert parmi les produits de décomposition de la catéchine par de l'hydrate de potasse caustique fondu outre l'acide protocatéchique également de la phloroglucine.

La formation de ce composé ne cadrant pas avec les formules de la catéchine établies en dernier lieu par MM. Kraut et van Delden, M. Hlasiwetz propose la formule $\text{Ɵ}^{19}H^{18}\text{Ɵ}^{8}$, qui rend mieux compte des principales transformations. En effet :

$$\underset{\text{Catéchine.}}{\text{Ɵ}^{19}H^{18}\text{Ɵ}^{8}} + 2\text{Ɵ} = \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{\text{Ɵ}^{7}H^{6}\text{Ɵ}^{4}} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{2\text{Ɵ}^{6}H^{6}\text{Ɵ}^{3}}$$

Le kino, dans lequel on avait signalé déjà précédemment la présence de la catéchine, est, d'après M. Hlasiwetz, la matière première qui fournit le plus économiquement la phloroglucine. On en obtient 12 p. $^0/_0$ du poids du kino.

Sur l'acide oxygummique, par M. A. BEYER (2).

Lorsqu'on prépare l'acide gummique, il se forme en même temps un autre acide plus riche en oxygène, que l'auteur nomme acide *oxygummique*. En décomposant le sucre avec de l'oxyde de cuivre et de la potasse, on obtient une liqueur qu'on précipite par le chlorure de baryum, après l'avoir rendue faiblement alcaline avec de l'ammo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 58. 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 353. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

niaque; par la dessiccation du précipité au bain-marie, le gummate se décompose, et il se forme de l'oxygummate en même temps que du carbonate de baryte. Le sel de baryte, traité par l'acide sulfurique faible, fournit un liquide qu'on parvient à faire cristalliser. La quantité des cristaux obtenus est faible relativement à la proportion d'acide gummique formé. L'acide oxygummique cristallise en aiguilles brillantes, qui sont des prismes hexagonaux; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution est fortement acide.

Dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, ainsi qu'à l'air et à la température ordinaire, il perd de l'eau et se transforme en une poudre blanche soluble dans l'eau. Chauffé au-dessus de 130°, il se décompose en se boursouflant; il se dépose du charbon, et il se dégage des vapeurs acides d'une odeur empyreumatique et piquante; le résidu est acide. Sa composition est exprimée par $C^4H^5O^{11}$. Il se forme aux dépens des éléments de l'acide gummique par l'élimination d'acide carbonique et la fixation d'oxygène.

$$C^6H^5O^{10} - C^2O^4 + O^5 = C^4H^5O^{11}.$$

L'acide oxygummique est bibasique et peut échanger 2 équivalents d'eau contre 2 équivalents de base.

Sel d'argent, 2 $AgO,C^4H^3O^9$. — L'azotate d'argent donne avec les sels alcalins neutres un précipité blanc volumineux, peu soluble dans l'acide acétique, très-soluble dans l'acide azotique. L'oxygummate d'argent est moins sensible à l'action de la lumière que le gummate d'argent; ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il brunit. Le sel desséché, chauffé au-dessus de 100°, déflagre comme l'oxalate d'argent.

Sel de baryte, 2 $BaO,C^4H^3O^9$.—Les solutions neutres d'acide oxygummique donnent, avec du chlorure de baryum, d'abord un précipité volumineux, devenant bientôt cristallin, assez soluble dans l'acide chlorhydrique, peu soluble dans l'acide acétique. Chauffé à 100°, il dégage peu d'eau.

L'auteur explique la formation de l'acide oxygummique en admettant que la combinaison de gomme et de baryte qui se dépose en même temps que le gummate de baryte dans la dissolution ammoniacale de sucre décompose celui-ci. Il est bien certain que la baryte, dans cette combinaison, n'a pas perdu son action alcaline.

Lorsqu'on dessèche du gummate de baryte pur, imprégné préalablement d'un peu d'eau de baryte, au bain-marie, vers 70 ou 80°, une grande partie du sel se transforme en carbonate de baryte, et en décomposant par l'acide sulfurique, on obtient des cristaux d'acide oxygummique.

Action des aldéhydes sur les amides, par M. Hugo SCHIFF (1).

Lorsqu'on chauffe un mélange d'amylamine sèche et d'aldéhyde œnanthique ou benzoïque il y a élimination d'eau et l'on obtient deux diamides : la *diœnanthylidène-diamylamine*

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \\ 2C^5H^{11} \end{array}\right. = C^{24}H^{50}Az^2,$$

et la *ditoluydène-diamylamine*

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} C^7H^5 \\ C^7H^5 \\ 2C^5H^{11} \end{array}\right. = C^{24}H^{24}Az^2;$$

ce sont deux liquides huileux, insolubles dans l'eau, exempts de propriétés basiques. A une température élevée, ils brunissent et distillent avec une légère décomposition.

La conine s'échauffe à peine avec les aldéhydes; il y a élimination d'eau. Avec les aldéhydes acétique, acrylique et œnanthique, on obtient des liquides denses qui ne se combinent pas aux acides. Les dérivés acétique et acrylique forment des chloroplatinates.

Lorsqu'on traite l'œnanthol par l'ammoniaque sèche, il se manifeste un dégagement de chaleur considérable; une grande quantité d'eau est éliminée et l'on obtient un liquide huileux qui est la *triœnanthylidène-diamine*

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \end{array}\right. = C^{21}H^{42}Az^2.$$

Cette amide est très-stable, puisqu'elle distille sans décomposition au-dessus de 400°; elle ne jouit pas des propriétés des bases.

L'hydrogène typique des bases est donc toujours entièrement enlevé par l'oxygène des aldéhydes et remplacé par le résidu biatomique de ces derniers.

Sur les combinaisons de la nicotine avec le brome, par M. C. HUBER (2).

Lorsqu'on verse lentement une solution éthérée de nicotine dans une solution éthérée de brome, le mélange s'échauffe, se trouble et prend une coloration jaune; au bout de quelques moments il se forme

(1) *Comptes rendus*, t. L, p. 32.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 257. [Nouv. sér., t. LV.]

des gouttes huileuses d'un rouge de sang, qui se réunissent peu à peu. Pour produire cette réaction, on prend une partie de nicotine et trois parties et demie de brome, l'un et l'autre dissous dans 5 à 6 fois leur volume d'éther. On lave la combinaison plusieurs fois avec de l'éther et on la fait dissoudre dans l'alcool; au bout de 18 heures environ, on obtient des cristaux prismatiques, de couleur rose et très-brillants. On sépare les cristaux de l'eau-mère et on les dessèche rapidement entre des doubles de papier joseph. Leur composition est exprimée par la formule $C^{10}H^{13}Az^2Br^5$ qu'il convient d'écrire

$$(C^{10}H^{12}Br^2Az^2,HBr\}Br^2) \text{ ou } \begin{matrix} C^5H^6Br \\ C^5H^6Br \end{matrix}\Big\} Az^2,HBr\}Br^2,$$

c'est le bromure de bromhydrate de nicotine bromée; la réaction qui lui donne naissance peut être traduite par l'équation suivante :

$$C^{10}H^{14}Az^2 + 6\ Br = (C^{10}H^{12}Br^2Az^2,HBr\}Br^2) + HBr.$$

A l'air, ces cristaux dégagent de l'acide bromhydrique, prennent une nuance plus claire, perdent leur éclat et deviennent humides; dans le vide, ils abandonnent également de l'acide bromhydrique, mais conservent leur éclat et leur couleur rouge. Peu solubles dans l'eau, ils ne se dissolvent que d'une manière insignifiante dans l'éther. Les dissolutions se décolorent au bout de quelques heures; c'est la solution alcoolique qui présente ce phénomène le plus rapidement. Si l'on fait chauffer les cristaux avec de l'eau ou de l'alcool, ils fondent, dégagent du brome et forment ensuite une dissolution limpide et incolore (1).

Exposés à une température de 100° centigrades, ces cristaux perdent leur éclat, s'agglomèrent et dégagent de l'acide bromhydrique.

Comme il vient d'être dit, ces cristaux dégagent du brome lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau ou de l'alcool, et il reste une liqueur incolore. Cette circonstance, ainsi que la coloration rose, font voir qu'ils renferment une partie du brome juxtaposée. La liqueur qui reste après l'ébullition donne avec l'azotate d'argent un précipité de bromure d'argent, ce qui indique qu'une autre portion du brome est renfermée

(1) Lorsqu'on les chauffe avec de l'alcool, on constate en même temps que l'odeur du brome, celle de l'aldéhyde qui se forme par suite d'une oxydation de l'alcool par le brome. A la température ordinaire, le brome mis en liberté, forme avec l'alcool du bromal et de l'acide bromhydrique, en vertu de l'équation suivante :

$$C^2H^6O + 8Br = C^2HBr^3O + 5HBr.$$

sous forme d'acide bromhydrique dans la combinaison. Pour déterminer la quantité de brome qui est simplement juxtaposée dans ce sel, on y a ajouté de l'eau et on y a fait passer un courant d'acide sulfureux ; il s'est formé de l'acide bromhydrique et de l'acide sulfurique, dont la quantité a servi à fixer le nombre d'atomes de brome.

Nicotine bibromée. — Lorsqu'on broie les cristaux rouges avec de la potasse, ils se ternissent, deviennent pâteux, blancs et disparaissent complétement en donnant une liqueur légèrement colorée en jaune; toutefois, après quelques moments, il se forme un précipité blanc, caséeux, qui se rassemble rapidement. On enlève la dissolution alcaline et on lave la masse blanche avec un peu d'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus de réaction alcaline; on fait dissoudre ensuite dans de l'eau à 60 ou 70° centigrades, et on obtient une dissolution incolore qui laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles blanches et soyeuses.

Si au lieu de potasse on se sert d'ammoniaque, les mêmes phénomènes ont lieu, seulement il se dégage de l'azote, qui provient de la décomposition de l'ammoniaque par le brome. L'oxyde d'argent, récemment préparé, agit en présence de l'eau comme la potasse.

Ces cristaux, obtenus de l'une ou de l'autre manière, peuvent atteindre jusqu'à un demi-pouce de longueur par une évaporation lente; mais leurs faces ne sont pas régulièrement développées.

A l'état de pureté, ils ne s'altèrent pas à l'air ; la moindre trace d'alcali qui y adhère suffit pour qu'ils deviennent bruns au contact de l'air ; le mieux est donc d'employer pour leur préparation de l'ammoniaque dont l'excès se volatilise facilement.

Ce corps est de la nicotine bibromée $\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{12}\mathrm{Br}^{2}\mathrm{Az}^{2}$. Celle-ci est soluble dans l'eau chaude et peu dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et peu dans l'éther; elle est neutre aux réactifs colorés, sans odeur et sans saveur. Chauffée à 100° centigrades, elle se ramollit; à une température plus élevée, elle noircit et se décompose. Chauffée dans l'eau, elle fond et se dissout difficilement ; par le refroidissement, elle se prend de nouveau en cristaux. La dissolution aqueuse, qui peut être évaporée au bain-marie sans décomposition, donne, avec du bichlorure de platine, par une évaporation lente, un sel double de platine sous forme d'aiguilles jaunes groupées en étoiles. Les acides dissolvent facilement la nicotine bromée; chauffée avec de la potasse, elle régénère la nicotine; les cristaux rouges se comportent de la même manière.

Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique de nicotine bromée de l'acide chlorhydrique avec du bichlorure de platine, on obtient le com-

posé $C^{10}H^{12}Br^2Az^2,HCl,PtCl^2$, sous la forme de précipité jaune. La solution aqueuse de cette combinaison la dépose sous forme d'aiguilles groupées en étoiles.

La nicotine bromée ne produit pas de précipité avec les dissolutions métalliques, excepté avec le bichlorure de mercure; en solution aqueuse, elle y détermine un précipité blanc, soluble dans l'eau chaude et cristallisant par le refroidissement; avec l'azotate de protoxyde de mercure, elle forme un précipité blanc sale; avec l'acétate basique de plomb, un précipité blanc au bout de quelque temps.

La nicotine bromée forme avec les acides des sels cristallisant plus facilement que les composés correspondants de nicotine; ils renferment deux atomes d'acide pour une molécule de base. Ainsi le chlorhydrate est :

$$C^{10}H^{12}Br^2Az^2,2HCl.$$

Bromhydrate basique de nicotine bromée.—Les cristaux rouges, chauffés soit avec de l'eau, soit avec de l'alcool, perdent du brome, et il reste une liqueur incolore dans laquelle l'azotate d'argent produit un précipité.

Évaporée dans le vide, cette liqueur se transforme en un sirop qui est du bromhydrate basique de nicotine bromée,

$$C^{10}H^{12}Br^2Az^2,HBr.$$

Bromhydrate neutre de nicotine bromée. — Lorsqu'on traite une dissolution alcoolique de cristaux rouges par de l'hydrogène sulfuré, il se dépose du soufre; la dissolution se décolore et devient acide. Il se forme, dans ce cas, du bromhydrate neutre de nicotine bromée,

$$C^{10}H^{12}Br^2Az^2, 2\ HBr,$$

qu'on peut obtenir sous forme de cristaux incolores.

Les bromhydrates neutre et basique, traités à froid par la potasse ou l'ammoniaque, se transforment l'un et l'autre en nicotine bromée.

M. Wertheim avait attribué à l'iodonicotine la formule brute $C^{10}H^{14}Az^2I^3$, l'auteur propose d'y ajouter un atome d'hydrogène et de la représenter de la manière suivante :

$$C^{10}H^{14}Az^2,HI\}I^2;$$

ainsi modifiée, l'iodonicotine correspond au bromure de l'auteur, avec la différence qu'il renferme de la nicotine au lieu de nicotine bromée. L'auteur a examiné l'iodonicotine et a trouvé qu'en la faisant bouillir avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'iode, il reste en dis-

solution de l'acide iodhydrique. Ce fait prouve que l'iodonicotine renferme de l'acide iodhydrique. Pour déterminer la quantité d'iode simplement juxtaposée, l'auteur a traité l'iodonicotine par l'hydrogène sulfuré à l'abri de l'air; la quantité de soufre éliminé qu'il a déterminée avec soin confirme la présence de deux atomes d'iode. L'existence de l'acide iodhydrique dans l'iodonicotine ne peut être expliquée que par la formation d'un produit de substitution de la nicotine; la masse sirupeuse rouge qui se sépare avant la production des aiguilles rouges dans la préparation décrite par M. Wertheim serait la combinaison renfermant la nicotine iodée; les équations suivantes rendraient compte de la formation de ces composés :

$$[1] \quad C^{10}H^{14}Az^2 + I^6 = (C^{10}H^{12}I^2Az^2,HI + I^2) + HI$$

Masse sirupeuse rouge.

$$[2] \quad C^{10}H^{14}Az^2 + HI + I^2 = (C^{10}H^{14}Az^2,HI + I^2)$$

Cristaux rouges d'iodonicotine.

L'iode agirait donc comme le brome sur la nicotine.

Sur une matière colorante jaune dérivée de la rosaniline, par M. MAX VOGEL (1).

Lorsqu'on fait passer un abondant courant d'acide azoteux à travers une dissolution alcoolique de fuchsine du commerce ou de rosaniline pure, on observe de très-curieux phénomènes de coloration. Après peu de temps, la couleur rouge de la dissolution passe au violet, puis au bleu; si l'on continue l'action de l'acide azoteux, le bleu se change en vert, puis le liquide prend rapidement une belle couleur jaune. En évaporant la dissolution au bain-marie, on obtient une masse visqueuse d'un brun rougeâtre qui, refroidie et pulvérisée, fournit le principe colorant d'une belle couleur rouge cinabre.

D'après une analyse de l'auteur, ce corps aurait pour formule

$$C^{16}H^8AzO^6.$$

Il a plutôt les caractères d'un acide que ceux d'une base. Peu soluble dans les acides étendus, il se dissout plus facilement dans les acides concentrés; les alcalis le dissolvent très-bien. Les acides le séparent de sa dissolution alcaline sous forme d'une masse floconneuse qui surnage le liquide. Il est soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme et l'éther; l'eau ne le dissout pas.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 128.

Sur le principe du ratanhia, par **M. WITTSTEIN** (1).

En examinant un extrait de ratanhia américain, l'auteur a obtenu un alcaloïde paraissant identique avec la tyrosine. Un résultat analogue vient d'être obtenu par M. Ruge, à cela près que la tyrosine ayant pour formule :

$$C^{18}H^{12}AzO^{6},$$

la base trouvée par M. Ruge se formule par

$$C^{20}H^{12}AzO^{6}.$$

M. Ruge lui donne le nom de *ratanhine*.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Étude sur les fonctions des feuilles, par **M. BOUSSINGAULT** (2).

Les recherches du docteur Saussure ont prouvé que les végétaux en présence de l'acide carbonique pur, et à la lumière, n'exhalent pas d'oxygène ; il faut que l'acide carbonique soit mêlé à un autre gaz, tel que l'azote atmosphérique, par exemple, dont l'action mécanique paraît nécessaire, sans doute pour opérer le déplacement de l'oxygène au fur et à mesure de sa production.

Les nouvelles expériences de M. Boussingault confirment les résultats du docteur Saussure ; il a reconnu, en effet, qu'une diminution de pression produit, relativement à l'évolution de l'oxygène, le même effet que la présence d'un gaz étranger.

Voici comment M. Boussingault résume son travail :

1° Les feuilles exposées au soleil dans de l'acide carbonique pur ne décomposent pas ce gaz, ou, si elles le décomposent, ce n'est qu'avec une excessive lenteur.

2° Les feuilles exposées au soleil décomposent rapidement l'acide carbonique quand ce gaz est mêlé à l'air atmosphérique.

L'oxygène de l'air ne paraît pas intervenir dans le phénomène.

3° Les feuilles exposées au soleil décomposent rapidement aussi

(1) *Chem. Centrabl.*, 1864, p. 1054. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e sér., p. 235.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 872.

l'acide carbonique lorsque ce gaz est mélangé soit à du gaz azote, soit à du gaz hydrogène.

Quoique la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux soit un phénomène de dissociation, le carbone et l'oxygène se séparant, l'auteur y trouve une certaine analogie avec un phénomène tout différent dans ses résultats, l'union d'un combustible avec l'oxygène à la température ordinaire telle que la combustion lente du phosphore. En effet :

1° Le phosphore placé dans l'oxygène pur n'émet pas de lumière, ne brûle pas, ou s'il brûle ce n'est qu'avec une excessive lenteur.

2° Le phosphore placé dans un mélange d'oxygène et d'air atmosphérique brûle en devenant lumineux.

3° Le phosphore placé dans l'oxygène mêlé soit à du gaz azote, soit à du gaz hydrogène, soit du à gaz acide carbonique, brûle en émettant de la lumière.

L'analogie peut être poussée plus loin.

Un cylindre de phospore ne brûle pas, n'est pas phosphorescent dans le gaz oxygène pur à la pression de 0m,76, mais il devient lumineux, il brûle aussitôt que cette pression tombe à 1 ou 2 décimètres de mercure. Le phosphore, incombustible dans l'oxygène pur maintenu à un certain degré de pression, est combustible dans le même gaz raréfié.

Le 24 août 1864, on a exposé au soleil pendant 30 minutes, dans l'acide carbonique pur, une petite feuille de laurier-rose dont la faible dimension était commandée par le diamètre de l'eudiomètre. La pression du gaz, à cause de la colonne déprimante de mercure, était de 0m,17. On a obtenu un centimètre cube d'oxygène; or, à la pression de 0m,74, une feuille semblable mise dans l'acide carbonique pur n'aurait certainement pas fourni, dans un espace de temps aussi limité, un volume appréciable d'oxygène.

Ainsi, il ne paraît pas invraisemblable que la dissociation des éléments de l'acide carbonique par les feuilles soit déterminée par les mêmes causes mécaniques qui favorisent, à la température ordinaire, l'union d'un corps combustible, tel que le phosphore, avec l'oxygène; à savoir : l'intervention de gaz inertes, ayant pour effet d'écarter, dans le premier cas, les atomes d'acide carbonique, dans le second cas les atomes d'oxygène; ces gaz inertes agiraient dans ces deux circonstances sur le gaz actif comme le ferait une diminution de pression.

Recherches physiologiques sur la matière amylacée des tissus fœtaux et du foie, par **M.** le doct. **MAC-DONNELL** (1).

L'auteur a constaté que l'établissement de la respiration n'a aucune relation avec la disparition de la matière amylacée des tissus du fœtus. Cette conclusion est fondée sur les faits suivants :

1° Dans le tissu articulaire, où la matière amylacée se montre de très-bonne heure, elle disparaît aussi de très-bonne heure, c'est-à-dire bien avant l'existence de la respiration ;

2° Il en est de même pour la matière amylacée des cellules de la peau, de ses appendices cornés et de quelques autres parties. Cette matière y existe en grande quantité au début de la formation de l'embryon, et on n'en trouve plus guère de trace quelque temps avant la naissance ;

3° Dans le tissu pulmonaire des embryons des mammifères, la matière est en grande quantité pendant une certaine période. Le résidu sec de ce tissu contient jusqu'à 50 pour 1000 de matière amylacée, qui disparaissent avant la fin de la vie intra-utérine ;

4° Dans le tissu musculaire, il y a une quantité très-variable de matière amylacée chez des embryons de même âge, mais il est certain que cette quantité est moindre à l'époque de la naissance que quelque temps avant et qu'elle y reste notable encore jusqu'après la naissance.

L'auteur a encore constaté la proportion de matière amylacée contenue dans le foie de plusieurs animaux paraissant à l'état de santé.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

Poids du foie comparé à celui du corps entier.		Proportion de matière amylacée.
Comme 1 à 30	chez les chiens	4,5
— 1 à 19	chez les chats	1,5
— 1 à 35	chez les lapins	3,7
— 1 à 44	chez les pigeons	2,5
— 1 à 21	chez les cochons d'inde	1,4
— 1 à 26	chez les rats	2,5
— 1 à 27	chez les hérissons	1,5

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 963.

CHIMIE APPLIQUÉE.

CALORIMÉTRIE INDUSTRIELLE.

Calorimètre à vapeur de M. BOLLEY (1).

Les calorimètres usuels sont de deux espèces : *le Calorimètre à glace*, servant spécialement pour la détermination de la chaleur spécifique des corps, et *le Calorimètre à eau* employé par les physiciens pour constater la chaleur dégagée par la combustion des corps ou par les combinaisons de différentes substances.

Il est bien évident que pour déterminer la chaleur dégagée par la combustion de combustibles, en d'autres termes leur effet utile, on pourra mesurer avec des appareils de même dimension des dégagements de chaleur plus considérables, en ayant recours à la chaleur latente de la vaporisation de l'eau au lieu de se borner à évaluer seulement les différences de température d'un poids d'eau déterminé, avant et après l'expérience.

En effet : 1° Avec le calorimètre à eau on ne peut approcher de la température d'ébullition, sans entacher les résultats d'incertitude.

2° On est limité à la quantité d'eau que l'appareil peut contenir, tandis que dans les calorimètres à vapeur on peut, sans inconvénient, ajouter successivement de nouvelles quantités d'eau, pourvu qu'on en détermine exactement le poids et la température.

3° On peut faire absorber à chaque molécule d'eau au moins 540 unités de chaleur latente, qui servent ensuite à l'évaluation de la chaleur de combustion ; cette circonstance avantageuse que présente le calorimètre à vapeur fait complétement défaut dans le calorimètre à eau.

On comprend d'après cela que les calorimètres à glace et à eau n'aient été employés que pour des expériences de physique, ou pour déterminer la chaleur dégagée par la combustion ou combinaison du soufre, du phosphore, du carbone pur, de l'alcool, des gaz combustibles, etc. Pour obtenir des résultats techniques ou industriels ces appareils sont insuffisants.

D'autre part, les chaudières à vapeur, qui ont servi aux recherches de Brix, Harley, etc., et aux expériences en grand de la Société

(1) *Schweiz. Polyt. Zeitschr*, t. x, p. 18 (1865).

industrielle de Mulhouse présentent également de très-graves inconvénients pour la pratique usuelle.

Elles exigent de grandes masses de combustible, une expérimentation prolongée et supposent une main-d'œuvre et d'autres moyens pratiques assez dispendieux.

En outre, dans ces grands appareils à combustion, il faut tenir compte de l'écartement des barres du foyer, de la distance de la grille à la chaudière, de la section et de la longueur des carneaux, éléments qui varient suivant qu'on emploie un combustible plus ou moins dense, à flamme longue ou courte, bois, houille, tourbe ou coke.

Les conditions favorables à l'une des espèces de combustibles sont défavorables à une autre, de sorte que, rigoureusement parlant, les expériences ne seront pas entièrement comparables, malgré le soin avec lequel elles auront pu être exécutées.

Enfin il est difficile de déterminer, même approximativement les quantités de chaleur absorbées par la maçonnerie ou perdues par le rayonnement et en raison de la conductibilité des matériaux. Aussi dans ces expériences de combustion en grand, n'a-t-on généralement en vue que les effets pratiquement utilisables.

Le problème se simplifie sensiblement si au lieu de faire travailler la vapeur dégagée des chaudières, c'est-à-dire au lieu de la faire servir comme force motrice, on la laisse dégager tout simplement dans l'air.

Dans ce cas les corrections nécessaires se réduisent à l'évaluation :

1° De la chaleur absorbée par la masse de l'appareil. Cette masse peut être représentée par un poids d'eau ou de vapeur équivalent lorsqu'on connaît la chaleur spécifique et la température du réservoir d'eau.

2° Des pertes de chaleur, par rayonnement ou transmission des parois de l'appareil aux objets environnants.

Ces pertes forment une fraction beaucoup plus considérable de l'effet total dans le calorimètre à eau que dans celui à vapeur, parce que l'échauffement des parois est en rapport avec la température du contenu et non en raison de la quantité totale de chaleur qui a été dégagée dans l'appareil et il en est de même de la déperdition de chaleur par rayonnement ou par communication.

3° De la chaleur emportée par les gaz de la combustion.

Dans les foyers ordinaires, dont le tirage est déterminé par des cheminées, les gaz quels qu'ils soient, plus ou moins brûlés, excès d'azote et d'air, doivent se dégager assez chauds dans l'air pour que le tirage

reste assez fort. Des thermomètres placés convenablement peuvent indiquer assez exactement la température de l'air entrant et des gaz sortants. Mais l'évaluation du volume des gaz entrants ou sortants présente des difficultés presque insurmontables. L'emploi de l'appareil de Woltmann et de l'anémomètre de M. Combes est entaché de beaucoup d'incertitudes, comme l'a constaté M. Brix.

L'évaluation de l'air introduit dans le foyer est beaucoup plus exacte lorsqu'on fait usage d'appareils à insufflation avec compteurs. On peut faire usage d'un ventilateur, en plaçant entre celui-ci et le calorimètre un grand compteur à gaz.

L'emploi des appareils à insufflation présente encore deux autres avantages : on peut régulariser l'admission de l'air à volonté et l'augmenter jusqu'au point où la combustion devient sensiblement complète; on peut rendre plus étroits les conduits par lesquels se dégagent les gaz de la combustion, les entourer de réfrigérants et abaisser ainsi la température des gaz sans que la combustion en souffre. Dans la pratique il est souvent très-important de pouvoir constater la perte de chaleur qui a lieu par les gaz, et l'on obtient facilement la mesure de cette perte en faisant passer les gaz du calorimètre à vapeur dans un calorimètre à eau faisant fonction de réfrigérant des gaz.

C'est en partant de ces considérations que M. Bolley a imaginé son calorimètre à vapeur, qui a été construit, sous la surveillance de M. l'ingénieur Brown, dans les ateliers de construction de MM. Sulzer frères, à Winterthur (Suisse.)

Le calorimètre se compose de 5 parties principales.

Le foyer de combustion est entouré d'une chaudière à vapeur cylindrique en tôle forte. Le cylindre est dans une position verticale et enloppé d'un revêtement en bois. L'intervalle entre la tôle et les douves est garni de chanvre ou de ouate, et il résulte de cette disposition une non-conductibilité pour la chaleur telle, que même pendant les combustions prolongées on n'observe pas d'échauffement sensible de l'enveloppe extérieure en bois.

Au dessous du foyer se trouve le tuyau en fonte qui amène l'air et qui s'élargit à son extrémité supérieure pour servir de support à la grille. Les pieds de l'appareil sont également en fonte.

Le foyer communique encore avec l'air extérieur par un conduit latéral qui traverse la chaudière cylindrique; ce conduit sert à l'addition de nouveau combustible sur la grille pendant la durée de l'expérience; il est fermé par une double porte pour éviter la déperdition de chaleur; une ouverture circulaire pratiquée dans ces portières et

dont l'extérieure est garnie d'une feuille de mica, permet d'observer le feu. Les fermetures des portes sont analogues à celles d'une cornue à gaz.

La partie supérieure du foyer (toujours recouverte d'une certaine hauteur d'eau de la chaudière) est en communication avec un tube en fonte qui traverse la chaudière et débouche à l'extérieur pour donner issue aux gaz de la combustion. C'est le prolongement de ce tube, formé par un tuyau en laiton à section elliptique, qui passe dans une caisse en zinc complétement garnie à l'extérieur d'une enveloppe en bois; cette caisse est remplie d'eau et fait fonction de calorimètre à eau pour refroidir les gaz de la combustion.

Le tube par lequel la vapeur s'échappe de la chaudière est disposé de manière que l'eau mécaniquement entraînée fait retour à la chaudière.

Une fermeture hydraulique mobile permet d'isoler complétement de l'air extérieur la grille et le cendrier à la partie inférieure de l'appareil, de manière à obliger tout l'air insufflé à traverser réellement le foyer et le combustible.

Pour procéder à une expérience, on commence par remplir la chaudière jusqu'à une hauteur déterminée, ce qui donne le poids de l'eau. On se sert à cet effet de vases en ferblanc, bien jaugés, dont le fond est évasé en forme d'entonnoir et terminé par un robinet; le col de ces vases est étroit, et au point d'affleurement se trouve soudé un petit tube par lequel s'écoule le trop plein du liquide. Ces mêmes vases servent à constater la quantité d'eau qui, à la fin de l'expérience, se trouve encore dans la chaudière.

On note la quantité d'eau introduite et sa température.

On commence alors le chauffage. A cet effet on couvre la grille de braise bien allumée, dont on détermine le poids au moment de l'introduction, et au-dessus on place le combustible exactement pesé et dont on constate la proportion d'eau hygrométrique par une expérience spéciale.

On ferme toutes les issues et on fait marcher la soufflerie; à mesure que le combustible se consume, on en ajoute de nouveau. Pendant la combustion on note fréquemment la température de l'eau du calorimètre réfrigérant des gaz, en ayant soin chaque fois de bien agiter pour que les différentes couches d'eau se mélangent et prennent une température uniforme.

On note aussi les indications du compteur à gaz. Si l'on prolonge l'expérience de manière à vaporiser plus de 25 à 30 kilogr. d'eau, il

devient nécessaire d'introduire dans la chaudière une nouvelle quantité d'eau à une température déterminée. Lorsqu'on met fin à l'expérience, on retire le combustible non brûlé et on en détermine le poids, qu'on retranche du poids total du combustible.

Pour opérer très-rigoureusement, il faudrait déterminer la richesse de ce résidu en matière combustible, puisque ce n'est plus un combustible identique avec celui qui a servi à l'expérience. Mais cette rigueur n'est guère nécessaire pour des données pratiques.

On déduit également l'effet calorifique dû à la braise qui a servi pour mettre en train la combustion et pour laquelle une expérience préliminaire *ad hoc* a été faite pour déterminer une fois pour toutes son pouvoir calorifique.

Les données servant maintenant de base au calcul sont :

1° La quantité de chaleur nécessaire pour élever l'eau de la chaudière de la température primitive à 100° et celle employée pour produire la vapeur d'eau dégagée.

2° La quantité de chaleur nécessaire pour chauffer tout l'appareil de la température initiale jusqu'à 100°.

3° L'élévation de température de l'eau réfrigérante du calorimètre.

4° La température des gaz sortants comparée à celle de l'air insufflé, dont le volume est donné par les indications du compteur à gaz. Si la pression n'a pas varié, on calcule la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer les gaz au degré observé en prenant pour base le poids et la chaleur spécifique de l'air.

On peut négliger la perte de chaleur par rayonnement.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur les mélanges réfrigérants, par M. HANAMANN (1).

L'auteur a fait sur les mélanges réfrigérants trois séries d'expériences, dont voici les résultats :

Série I. — Le sel et l'eau employés par parties égales :

	La température baisse de
1. Azotate d'ammoniaque	25,0° cent.
2. Chlorhydrate —	14,0 —

(1) *Polyt. Journal*, t. CLXXIII, p. 315. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4° sér., p. 397.

	La température baisse de
3. Chlorure de potassium	12,0° cent.
4. Azotate de potasse	10,0 —
5. — de soude	9,5 —
6. Sulfate d'ammoniaque	8,0 —
7. — de soude	7,5 —
8. — de potasse	4,5 —
9. Chlorure de sodium	4,0 —

Série II. — Deux sels, — une 1/2 partie de chacun d'eux pour une partie d'eau :

	La température baisse de
1. Sulfate de soude et azotate d'ammoniaque	26° cent.
2. Sel ammoniac et azotate d'ammoniaque	22 —
3. Chlorure de potassium et azotate d'ammoniaque	20 —
4. Azotate de potasse et sel ammoniac	19 —
5. Sulfate de soude et sel ammoniac	19 —
6. Azotate de soude et sel ammoniac	17 —
7. — de potasse et chlorure de sodium	10 —
8. — de soude et de chlorure de potassium	11 —
9. Azotate d'ammoniaque et azotate de potasse	22 —
10. Sulfate de soude et azotate de potasse	10 —

Série III. — Trois sels pris par parties égales; la quantité d'eau employée était égale à la somme du poids des sels :

	La température baisse de
1. Sulfate de soude, azotate de potasse et azotate d'ammoniaque	17° à 26° cent.
2. Sel ammoniac, sulfate de soude et azotate de potasse	17 23 —
3. Azotate de potasse, azotate de soude et azotate d'ammoniaque	16 27 —

Réfrigération de l'eau. — Il est intéressant de rapprocher de ce mémoire, au point de vue pratique, l'heureuse idée qu'a eue un inventeur de pratiquer à l'intérieur d'une carafe une poche dans laquelle on introduit un sel réfrigérant et de l'eau. Le liquide de la carafe se trouve ainsi refroidi en un instant très-court.

Ces carafes, dont l'usage a été rapidement adopté, sont fabriquées d'une manière très-intéressante; lorsque l'ouvrier tient au bout de sa canne la carafe qui a reçu sa forme, l'apprenti vient déposer, sur les

parois, du verre pâteux qui s'étale sous la forme d'un disque. La matière vitreuse fondue fait corps avec la matière de la carafe et l'amène à l'état de ramollissement. L'ouvrier, en aspirant, fait rentrer à l'intérieur la matière arrondie sous forme de boule, laquelle sera le réservoir du sel réfrigérant.

Ébullition des liquides, par M. le doct. ERLENMEYER (1).

Pour empêcher l'ébullition trop rapide, irrégulière ou par soubresauts de certains liquides, l'auteur propose d'entourer le fond et même les côtés du vase avec de l'asbeste à fibres assez courtes, on rend ainsi l'évaporation ou la distillation de tous les liquides calme et régulière.

On a proposé de chauffer de tels liquides dans un bain de fonte en poudre.

M. Blondlot distille le phosphore en entourant la cornue d'une enveloppe métallique; l'espace compris entre l'enveloppe et la cornue est rempli de sable.

Examen chimique de l'eau d'un puisard, par M. LEFORT (2).

L'auteur a analysé l'eau d'un puisard creusé dans la ville de Nevers à 100 mètres de la Loire, fleuve dont les eaux sont très-pures.

On s'attendait à ce que l'eau du puisard serait identique à celle du fleuve, mais loin de là : tandis que celle-ci marquait à peine 5 à 7° hydrotimétriques, celle-là donnait un titre de 25°, et l'analyse démontrait qu'elle était très-minéralisée et surtout très-ferrugineuse, ainsi que l'indiquent les chiffres suivants :

Oxyde de fer	62,51
Acide humique	19,92
Phosphate de fer (?)	3,01
— de manganèse	0,28
Arséniate de fer	0,22
Carbonate de chaux	1,08
— de magnésie	0,68
Alumine	2,29
Silice et sable	2,17
Eau et perte	7,84
	100,00

Telle était la composition de la matière obtenue par l'évaporation de l'eau.

(1) *Zeitschrift für Chem. und Pharm.*, p. 639 (1864).
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e sér., p. 340.

Le poids de ce dépôt était de $0^{gr},319$ pour un litre d'eau.

Nous connaissons des faits de ce genre à Passy et à Auteuil, où les puits, près de la Seine, donnent des eaux très-différentes entre elles et différentes de l'eau du fleuve.

Nouveaux procédés de fabrication du chlore, de l'acide chlorhydrique, de la soude, etc, par M. MACFARLANE (1).

L'auteur ayant calciné dans un courant d'air sec un mélange de sel marin et de sulfate de fer desséché, il s'est formé du sulfate de soude et du sesquichlorure de fer, lequel s'est décomposé à une température plus élevée en chlore et en sesquioxyde de fer. Ce fait est bien connu et a été publié, il y a plus de dix ans, dans le *Journal de pharmacie et de chimie*.

Le résidu, mélangé de sulfate de soude et de sesquioxyde de fer, peut être calciné avec du charbon. Il se forme ainsi de la soude caustique, qu'on sépare au moyen de l'eau et du sulfure de fer; ce dernier, lavé et exposé à l'air, se sulfatise et peut servir de nouveau.

L'auteur indique qu'avec le chlore produit et de l'acide sulfureux il peut obtenir, sous l'influence de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. Ce sont là des jeux de formules. Bw.

Faits pour servir à l'histoire de l'arsenic, par M. J. GIRARDIN (2).

L'auteur a réuni divers faits consignés dans son registre de laboratoire et concernant l'arsenic.

La pâte appelée *poison spécifique des cuirs*, employée à Buenos-Ayres pour la préservation des peaux, n'est autre que de l'acide arsénieux mêlé d'un peu de sulfate de soude, de sel marin et d'argile, on ne sait dans quel but. M. Girardin s'élève contre l'emploi de cet agent de conservation, qui peut, suivant lui, présenter de graves inconvénients.

Il serait difficile de céder au désir de l'éminent professeur, à moins qu'on n'ait quelque chose d'aussi bon à mettre à la place. Il est important que les ouvriers qui doivent manufacturer ces peaux et les mettre en œuvre soient prévenus et se tiennent en garde. On ne saurait non plus, comme le voudrait M. Girardin, interdire l'entrée des peaux arsénicales, qui iraient chez des voisins plus attentifs, et en tous cas plus pratiques.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, p. 313.

(2) *Société impériale des sciences, etc., de Lille* (1864).

M. Girardin a trouvé dans le commerce de l'arséniate de potasse mal préparé contenant de l'acide arsénieux. L'inconvénient de cette impureté était que l'arséniate destiné à préparer avec le bichlorure de mercure une réserve pour le genre *lapis* donnait au lieu d'une liqueur claire un précipité grisâtre.

Enfin l'auteur fait connaître que l'alcool dissout l'acide arsénieux et que l'acide opaque est plus soluble à + 15° que l'acide vitreux dans l'alcool faible (alcool à 55); le contraire a lieu avec l'alcool à 100° centésimaux pour la même température.

100 part. d'alcool à 56° centésimaux dissolvent à + 15°

Acide opaque	1,680
Acide vitreux	0,504

100 d'alcool absolu dissolvent à + 15°

Acide opaque	0,025
Acide vitreux	1,060

L'acide arsénieux présente, on le sait, des différences du même ordre lorsque l'eau est employée comme dissolvant. Bw.

Notice sur l'outremer naturel et artificiel, par M. SCHÜTZENBERGER (1).

On ne connaît pas encore d'une manière précise les lieux d'extraction des quantités assez considérables de lazulite importées annuellement en Europe. On cite assez vaguement l'Inde, la Perse et la Chine. On s'accorde généralement à indiquer la grande Boukharie, l'île de Hai-Nan dans la mer de Chine, et surtout les environs du lac Baïkal en Sibérie (Laxmann), où la substance se trouve non en roche mais en blocs roulés. La lazulite se rencontre aussi dans des filons accompagnant la chaux carbonatée blanche; souvent elle est mélangée à la pyrite de fer, au mica doré et argentin, au sulfate de chaux, au quartz, quelquefois au grenat et à une substance ressemblant au feldspath, dans laquelle plusieurs minéralogistes ont cru reconnaître la lazulite blanche. D'après Patrin (témoignage d'un marchand qui avait visité l'exploitation dans la grande Boukharie), la lazulite y est disséminée dans un granite gris, en petites masses qui ne dépassent pas le vo-

(1) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse.* Mars 1865, p. 97. — Le *Répert. de Chimie appliquée* a donné plusieurs articles sur l'outremer, j'y renvoie le lecteur, et j'extrais du *Bulletin de la Société industr. de Mulhouse* les documents de l'excellente monographie de M. Schützenberger qui complètent les articles antérieurs. Bw.

lume de la tête. Dans le commerce, la roche plus ou moins riche en lazulite porte le nom de *lapis*, quoiqu'elle n'en contienne souvent que le tiers ou le quart de sa masse.

La lazulite proprement dite, bleue, pure et isolée, est presque transparente sur les bords; elle est fragile et cependant sa dureté est égale à 5,5; elle raye le verre; sa cassure est grenue, quelquefois lamelleuse et toujours cristalline. Elle est rarement en cristaux nets. Ces derniers dérivent du système régulier, et présentent la forme de dodécaèdres rhomboïdaux (collection de l'Ecole des Mines) ou de prismes hexaèdres provenant non d'un cas de dimorphisme, mais de l'allongement des faces rhombes du dodécaèdre régulier. Sa densité est de 2,959 en cristaux et de 2,76 à 2,96 en poudre, suivant sa pureté. Au chalumeau elle fond difficilement en un globule d'abord bleuâtre, mais devenant rapidement blanc; avec le borax elle se dissout avec effervescence et donne un globule transparent. Grillée et jetée dans les acides minéraux, elle y forme une gelée assez épaisse. La poudre de lazulite résiste à l'action d'une solution saturée d'alun et aussi à celle de l'acide acétique (vinaigre distillé). Ces deux caractères, et surtout le dernier, établissent une distinction très-nette entre l'outremer naturel et les produits artificiels bleus qui s'en rapprochent par leur composition.

La composition de la lazulite a été déterminée par Klaproth, qui n'y a pas trouvé de soude, par Margrave, qui y a méconnu l'alumine, et par Clément et Désormes, dont l'analyse est généralement considérée comme représentant la vraie composition du produit.

Le tableau suivant, qui donne les résultats obtenus par les divers expérimentateurs, prouve que ce minéral n'a pas une composition constante.

	Klaproth.	Gmélin.	Clément et Désormes.	Varrentrapp.
Silice	46,00	49,00	35,80	45,40
Alumine	14,15	11,00	34,80	31,67
Soude	»	»	23,20	9,09
Potasse	»	8,00	»	»
Carbonate de chaux	28,00	»	3,10	»
Sulfate de chaux	6,5	»	»	»
Chaux	»	16,00	»	3,52
Acide sulfurique	»	2,00	»	5,89
Soufre	»	»	3,10	0,95
Fer	»	»	»	0,52
Sesquioxyde de fer	3,00	4,00	»	»
Chlore	»	»	»	0,42
Eau	»	»	»	0,12
Perte	2,00	10,00	»	2,42
	100,00	100,00	100,00	100,00

L'analyse de Field conduit à la formule :

$$3\ [2(NaO,SiO^3) + Al^2O^3,2SiO^3] + NaS.$$

La plus belle lazulite est réservée pour la gravure, la bijouterie et la mosaïque de Florence. Celle qui est moins riche en couleur sert à la décoration des appartements de luxe. C'est surtout sous le rapport de la fabrication de l'outremer qu'on recherchait la lazulite. A cet effet, la pierre est grillée, plongée encore chaude et à plusieurs reprises dans du vinaigre ou de l'alcool, puis pulvérisée. Le vinaigre est destiné à dissoudre la gangue calcaire. La poudre est pétrie à chaud avec un mastic composé de poix, de cire et d'huile de lin, que l'on broie sous l'eau tiède. L'eau ne tarde pas à se colorer en bleu, on décante, et l'outremer qui se dépose est de première qualité. On continue ainsi jusqu'à ce que l'eau ne fournisse plus, après le repos, qu'une poudre d'un gris de lin nommée *cendre d'outremer*.

L'outremer de première qualité se vendait 125 fr. l'once. D'après les renseignements fournis au comité de chimie par M. Daniel Kœchlin, l'outremer naturel a été employé pour l'impression des tissus avant la découverte de Guimet.

Dès 1820, M. Blondin, à la Glacière, avait fixé le bleu de lapis-lazuli sur étoffes avec le blanc d'œuf. Ce procédé, appliqué à l'outremer artificiel (1), a reçu depuis une grande extension.

Outremer artificiel. — Historique de sa découverte. — Les différentes phases de la découverte de l'outremer artificiel sont très-nettement indiquées dans l'excellent rapport de M. Stas, publié à la suite de l'Exposition universelle de 1855.

En 1814, Tassaert observa le premier la formation d'une matière bleue dans les fours à soude de la fabrique de Saint-Gobain. M. Kuhlmann, de Lille, reconnut plus tard la formation d'un composé analogue dans les fours à calcination du sulfate de soude. Vauquelin démontra, par l'analyse et la comparaison des propriétés, l'identité de la substance de Tassaert et de la lazulite, et il fut ainsi conduit à entrevoir la possibilité de la synthèse de cette précieuse matière colorante.

En 1824, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale fonda un prix de 6,000 fr. en faveur de celui qui découvrirait un procédé pratique pour préparer l'outremer artificiel à un prix ne dépassant pas 600 fr. le kilogramme. En janvier 1827, M. Guimet, ancien élève

(1) Par M. Broquette, si je ne me trompe. Bw.

de l'Ecole polytechnique, annonça à la Société que le problème était résolu. L'examen de son procédé fut confié à deux savants, et est resté secret même jusqu'à ce jour.

Peu de temps après la communication de M. Guimet, M. Christian Gmélin, professeur de chimie à Tubingue, réclama la priorité de la découverte et publia un procédé. M. Mérimée, rapporteur, a reconnu la simultanéité des résultats obtenus par ces deux chimistes, mais le prix fut décerné à M. Guimet, parce que seul il avait réalisé la partie pratique du programme du concours.

Le docteur Leverkus établit, en 1834, une usine d'outremer à Wermelskirchen, près de Cologne ; en 1838, MM. Leykauf et Heine en fondèrent une à Nuremberg. En France, on vit également surgir des établissements de ce genre, dont le plus important est celui de M. Armet Delisle ; les procédés y ont été importés d'Allemagne.

L'outremer artificiel ne peut être considéré comme complétement identique avec le produit naturel, car il est toujours décomposé par l'acide acétique et ne résiste pas indéfiniment à l'action de l'alun.

Aucun produit artificiel ne réalise d'une manière absolue la condition de résister à l'action d'une solution d'alun. Les uns sont décolorés au bout de très-peu de temps, les autres exigent 1/2 heure ou jusqu'à 3 ou 4 heures au maximum. Ceux qui résistent le moins sont l'outremer vert, le bleu pur ou le bleu teinté de vert.

Les violets ou violets rosés sont beaucoup plus stables. Dans ces conditions, l'outremer bleu violacé passe, avant de se décolorer, au bleu pur et au bleu teinté de vert ; tandis que l'outremer rosé garde sa teinte propre jusqu'au moment de la décoloration complète. On peut dire toutefois que tous les outremers, associés à l'albumine et à l'huile, sont stables sous l'influence de l'air, de la lumière et des alcalis. Une particularité a été remarquée par Breunlin ; selon cet auteur, l'outremer est beaucoup plus facilement mouillé par l'eau lorsqu'il a été préalablement traité par l'alcool étendu.

Au point de vue de la couleur, on peut diviser les outremers en diverses classes, qui sont :

1° Les outremers d'un bleu pur et foncé comme celui de la lazulite ;

2° Les outremers d'un bleu plus pâle et même légèrement teintés de vert, avec un éclat remarquable ;

3° Les outremers à reflets violacés ou rosés ;

4° L'outremer vert, qui n'a pas d'éclat.

Ce dernier se formant, nous le verrons plus loin, comme premier

terme de fabrication, au moins dans certains procédés, on conçoit qu'en ménageant les actions qui font passer l'outremer vert à l'état d'outremer bleu, on puisse parvenir à produire toutes les nuances intermédiaires entre le vert et le bleu. M. Rœhr, de Clarenthal, près Wiesbaden (Nassau), a exposé en 1855 trente-six échantillons offrant des teintes graduées entre le vert et le bleu pur.

Ces couleurs, suivant les nuances qu'elles possèdent, se comportent différemment quand on les soumet à l'essai usité pour apprécier leur richesse. En effet, lorsqu'on les mêle avec des corps blancs, elles ne donnent pas toutes les mêmes résultats au point de vue de la conservation de leur couleur propre et de leur richesse. Ainsi, tandis que les outremers bleus purs ou bleus verdâtres mélangés au blanc de zinc s'affaiblissent proportionnellement à la quantité de blanc ajouté, les violets et les violets rosés perdent presque entièrement leur teinte, même avec des quantités relativement restreintes d'oxyde. Ce phénomène singulier ne s'observe pas lorsqu'on remplace l'oxyde de zinc par du sulfate de baryte, du carbonate de baryte ou de chaux, du talc, du sulfate de chaux, de l'albâtre pulvérisé. Ces substances, incorporées à un outremer quelconque, lui conservent sa teinte propre (1).

(*La suite prochainement.*)

Essai des outremers, par **M. Iwan ZUBER** (2).

Mélanges ou impuretés. — Les outremers ne sont guère susceptibles de falsification. On trouve dans le commerce des azurs, mélanges d'outremer et d'un corps blanc, généralement de l'albâtre ou du sulfate de baryte. On peut rencontrer l'outremer à l'état de mélange soit avec une couleur rouge pour former du violet, soit avec du jaune pour amener au vert, mais cette addition se reconnaît ordinairement à simple vue.

Essais des qualités. — Les qualités essentielles à rechercher dans un outremer sont : la richesse de la nuance, la finesse ou la ténuité de la poudre, la valeur colorante, la fixité de la combinaison.

On saisit bien la moindre différence dans les nuances en mettant une toute petite parcelle d'une sorte sur un fort échantillon d'une

(1) J'ai, le premier, et il y a longtemps, donné le moyen de comparer les outremers en les mêlant avec une poudre blanche et en les rapportant à un type de blanc que j'ai proposé, qui est le sulfate de baryte artificiel ou *blanc fixe*. Bw.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Mars 1865, p. 115.

autre, et en aplatissant avec un couteau ou un plioir, puis en répétant l'épreuve inverse.

La finesse s'apprécie, avec quelque habitude, assez exactement en frottant un peu d'outremer entre les ongles; ou bien en mettant même poids de plusieurs outremers en suspension dans l'eau dans des éprouvettes pareilles et en notant l'ordre dans lequel les poudres se déposent, ou bien encore en frottant avec le doigt un peu de couleur mouillée d'eau sur du papier, et en examinant celle qui se délaye le plus facilement et le plus loin sous le doigt. On peut encore frotter à sec et noter la façon dont l'outremer s'étale.

Valeur colorante. — Pour apprécier la valeur colorante d'un outremer et la comparer à celle d'autres produits du même genre, on prend $0^{gr},1$ de chacun des échantillons à essayer et on le mélange intimement et à sec avec 1 gramme de blanc d'albâtre ou autre blanc, la coloration du mélange indique la richesse de l'outremer et fait mieux juger de la nuance. En adoptant un type on peut ainsi facilement classer les divers produits du commerce.

Les modes d'essais ci-dessus indiqués seront presque toujours à compléter dans la pratique par un essai de fabrication, notamment pour l'impression sur tissus, en fixant à l'albumine et en vaporisant.

Certains outremers se comportent autrement qu'on ne devrait s'y attendre et s'altèrent facilement.

L'essai se fait à trois nuances.

Pour le foncé, on prend 250 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine de l'œuf.

Pour le moyen, 120 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine.

Pour le clair, 25 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine.

On coupe l'échantillon imprimé en trois parties.

L'une reste intacte, la seconde est passée à l'eau bouillante, et la troisième vaporisée, et l'on compare.

Pour l'impression, on recherche avant tout la finesse, afin de ne pas user les rouleaux et leurs râcles ou encrasser la gravure; l'intensité de la nuance est importante à considérer quand il s'agit de couleurs foncées; pour les couleurs claires on demande à la fois beauté de nuance, richesse colorante et fixité, ce qui est difficile à réunir, car les outremers les plus purs et les plus frais de nuance sont ordinairement les plus altérables et les moins colorants.

Action des métalloïdes sur le verre et présence des sulfates alcalins dans tous les verres du commerce, par M. J. PELOUZE (1).

On sait que le verre est coloré en jaune par le charbon et par le soufre; on sait dans les arts que les sulfures s'incorporent, se dissolvent dans la matière vitreuse qu'ils colorent en jaune plus ou moins foncé, selon qu'ils sont plus ou moins abondants.

M. Pelouze, avec l'aide de M. E. Pelletier, chimiste et verrier, vient de montrer que la coloration du verre en jaune est dans tous les cas due à la présence des sulfures alcalins, soit lorsque le soufre est employé en nature pour la coloration de la masse vitreuse, soit lorsque c'est au charbon qu'on a eu recours pour produire cette coloration.

Dans ce dernier cas, le sulfure est produit par l'action réductrice du charbon sur les sulfates dont M. Pelouze a constaté la présence dans tous les verres qu'il a essayés.

L'auteur s'est assuré qu'une composition de verre dans laquelle il n'y avait pas de sulfate ne recevait du charbon aucune coloration.

Il est indiqué dans le mémoire que tous les corps capables de réduire les sulfates peuvent, comme le charbon, colorer le verre en jaune. L'auteur a expérimenté avec l'hydrogène, le silicium, le bore, le phosphore (à l'état de phosphure de calcium) et l'aluminium.

Il va de soi que le réducteur doit être employé en quantité assez considérable pour que le sulfate, qui est oxydant, ne soit pas en excès.

Bw.

Recherches chimiques sur les ciments hydrauliques, par M. FRÉMY (2).

MM. Rivot et Chatonay ont ramené la théorie des ciments à la plus simple expression. Suivant eux, les calcaires argileux étant soumis à la calcination, il se forme un aluminate de chaux ($Al^2O^3,3CaO$) et un silicate de chaux ($SiO^3,3CaO$).

Ces deux sels s'hydratent dans l'eau et fixent 6HO.

Le durcissement du ciment est tout à fait comparable à la prise du plâtre. La matière en s'hydratant augmente de volume. L'aluminate de chaux prend le premier, le silicate prend ensuite. Si l'eau est mélangée à la matière, et si celle-ci est comprimée, le ciment acquiert son maximum de dureté.

Je crois qu'il y a entre la prise du plâtre et celle du ciment une ana-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 985.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 993.

logie de plus et que les aluminates qui font prise cristallisent, tandis que les aluminates trop basiques, qui ne durcissent pas mais foisonnent comme la chaux, ne cristallisent pas. On ne voit pas en effet d'autres causes pour expliquer que deux chaux qui s'hydratent et se gonflent toutes deux n'aient pas toutes deux la propriété de former une masse cohérente.

Pour M. Frémy les choses ne se passent pas aussi simplement. L'auteur admet bien le rôle de l'aluminate de chaux ; il produit même par l'union directe de 1 équivalent d'alumine avec 1, 2, 3 équivalents de chaux des aluminates qui, réduits en poudre et gâchés avec de l'eau, sont d'excellents ciments durcissant presque subitement et avec lesquels il a préparé du mortier et du béton (1). Il admet bien aussi que le silicate de chaux fait prise, mais de ce que celui-ci devient moins dur que l'aluminate il conclut à une action ultérieure de la chaux libre sur le silicate du ciment, lequel est un silicate basique formant gelée avec les acides (1).

L'auteur appelle cette action secondaire *action pouzzolanique*. En cela il tranche la question controversée relative aux pouzzolanes. On sait que M. Chevreul voit dans le fait que présente la pouzzolane une action particulière qu'il appelle *affinité capillaire*. D'autres savants nient l'action chimique. M. Frémy a appuyé son opinion sur les résultats de ses expériences, à savoir : que peu de substances sont des pouzzolanes, tandis que les silicates de chaux à 30 et 40 p. $^0/_0$ de base qui font gelée avec les acides jouissent au plus haut degré des *propriétés pouzzolaniques*, mais l'auteur ne prouve pas que ces propriétés soient dues à une action chimique. Il termine son mémoire en remerciant M. Alfroy, qui lui a donné en l'assistant des preuves nombreuses de zèle et d'intelligence. Bw.

Sur le ciment Sorel à base d'oxyde et de chlorure de zinc,
par M. KUBEL (2).

Le meilleur moyen de préparer ce ciment, selon l'auteur, est d'humecter l'oxyde de zinc avec de l'acide azotique, et de le calciner dans un creuset de Hesse.

(1) M. Frémy signale l'action de la chaux comme fondant de l'alumine. Ce fait, bien anciennement connu dans la pratique industrielle, a été mis en lumière par Berthier, et M. Margueritte en a fait l'objet d'applications intéressantes.
Il est juste de dire que M. Frémy l'a dégagé de toute action accessoire en étudiant l'action du feu sur des mélanges d'alumine pure et de chaux pure : 80 à 90 de chaux et 40 à 60 d'alumine ont donné des aluminates fusibles au fourneau à vent. Bw.

(2) *New Repertor*, t. XIII, p. 552.

Délayé ensuite dans du chlorure de zinc (1,9 à 2 part.) cet oxyde donne une masse molle durcissant rapidement.

Si l'on veut donner une teinte grise à la masse, il suffit de noircir à la flamme du gaz le pilon avec lequel on la prépare.

Si on veut une teinte jaune, on ajoute un peu de sulfure de cadmium.

Notices de chimie technologique, par M. le doct. R. WAGNER.

Extraction de la potasse du feldspath et de quelques minéraux analogues. — La méthode proposée par M. Ward, consistant dans le traitement du minéral par un mélange de spath fluor et de craie, paraît être celle qui donne les résultats les plus satisfaisants, puisque par ce procédé on est parvenu à extraire du feldspath toute la potasse qu'il contient (13,68 p. $^0/_0$).

Le feldspath, parfaitement pulvérisé, est mélangé avec du spath fluor également en poudre très-fine (le fluorure de calcium obtenu comme produit secondaire de la fabrication de la cryolithe peut aussi être employé); on ajoute au mélange de la craie et de l'hydrate de chaux, puis on calcine le tout dans un four à plâtre. En lessivant la masse frittée avec de l'eau, toute la potasse se dissout; le résidu de cette opération peut être employé comme ciment.

M. R. Wagner fait remarquer que M. J. Scattergood extrait la potasse d'un sable ferrugineux de New-Jersey qui n'en contient que 5 p. $^0/_0$; le sable mélangé à de la pyrite est grillé afin de produire du sulfate de potasse ou de l'alun.

D'après une communication que M. E. Kopp a faite à l'auteur, la conversion du sulfate de potasse en carbonate, par un procédé analogue à celui de Leblanc pour la production du carbonate de soude, a déjà été réalisée à la fabrique de produits chimiques de Dieuze sur une assez grande échelle. Les résultats furent assez satisfaisants; mais il se forma une quantité très-grande relativement de cyanure et de sulfocyanure de potassium. La formation de ces corps est fâcheuse, surtout si le carbonate de potasse ainsi obtenu doit servir à la décomposition de l'azote de soude pour la préparation du salpêtre. Les eaux-mères provenant de ce traitement sont excessivement explosibles et doivent être maniées avec beaucoup de précautions. D'un litre d'eau-mère, M. E. Kopp a retiré 330 grammes de sulfocyanure de cuivre.

Acétate d'alumine. — La facilité avec laquelle l'alumine peut être extraite de l'aluminate de soude a conduit à la préparation de l'acétate par l'action directe de l'acide acétique sur l'alumine. Pour dé-

composer l'aluminate de soude on emploie l'acide chlorhydrique, parce que si l'on se servait de l'acide carbonique, l'alumine précipitée retiendrait beaucoup de carbonate de soude, dont la présence diminue la solubilité de l'alumine dans l'acide acétique. Cependant l'auteur a obtenu des résultats très-satisfaisants en précipitant l'alumine par l'acide carbonique et en faisant digérer, pendant quelques jours, l'alumine encore chargée de carbonate de soude avec une petite quantité de dissolution d'acétate ou d'hydrochlorate d'alumine contenant une certaine quantité d'acide acétique libre. L'alumine qui reste est presque exempte de soude et facilement soluble dans l'acide acétique.

Arséniate de soude. — Pour l'impression des tissus on se sert depuis quelque temps d'un arséniate de soude qui, avant d'être employé, est saturé par du carbonate de soude; on fabrique en conséquence, sur une assez grande échelle, de l'arséniate de soude *saturé*. Ce sel se prépare en dissolvant l'arséniate de soude [obtenu d'après la méthode de M. Higgins (1)] dans une solution de carbonate de soude et le faisant cristalliser.

D'après M. Fresenius (2) il a pour formule $AsO^5,2NaO,HO + 24HO$ et contient :

Acide arsénique	28,59
Soude	15,42
Eau	55,99
	100,00

Si pour la conversion du nitrobenzol en aniline on suivait la méthode de M. Woehler, d'après laquelle la réduction se fait au moyen d'une dissolution alcaline d'acide arsénieux, on obtiendrait, comme produit secondaire, une grande quantité d'arséniate de soude

Bichlorure de mercure. — Depuis quelques années le bichlorure de mercure est consommé en grandes quantités dans l'industrie chimique : on l'emploie pour imprégner les traverses des chemins de fer, pour préparer certaines couleurs d'aniline; il sert également pour l'impression des tissus, pour la conservation des préparations anatomiques, etc.

Les méthodes connues jusqu'à présent pour la préparation de ce corps laissent beaucoup à désirer et sont toutes très-coûteuses. Celle basée sur la sublimation étant très-longue et surtout très-nuisible pour

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXIV, p. 323.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LVI, p. 33.

la santé, doit être rejetée autant que possible. Le procédé de préparation par voie humide, fondé sur le traitement de l'oxyde de mercure par l'acide chlorhydrique, est employé avec assez de succès dans la plupart des fabriques de produits chimiques, quoiqu'il ne soit pas sans inconvénients. Ainsi il est nécessaire de convertir préalablement le mercure en oxyde, ce qui ne peut se faire qu'en sacrifiant de grandes quantités d'acide azotique. Si donc on pouvait se passer de l'emploi de cet acide pour la production de l'oxyde de mercure, on ferait une grande économie dans la fabrication du bichlorure. M. Wagner propose en conséquence une méthode nouvelle basée sur les réactions suivantes :

Dans le traitement à chaud du mercure par l'acide sulfurique concentré, il se forme du sulfate de mercure neutre contenant 73 parties d'oxyde de mercure et 27 parties d'acide sulfurique (il se dégage de l'acide sulfureux qui peut être recueilli et utilisé). Ce sulfate neutre de mercure, traité par une grande quantité d'eau bouillante, se décompose en acide sulfurique libre et en un sel basique dont la composition peut être exprimée par la formule $3HgO,SO^3$ et qui renferme 90 parties de mercure et 10 parties d'acide sulfurique. L'acide sulfurique libre retient encore un peu d'oxyde de mercure.

Le sulfate neutre de mercure, ainsi que le sulfate basique, traités par l'acide chlorhydrique, se décomposent en donnant naissance à du bichlorure de mercure; de l'acide sulfurique devient libre (1). Dans cette nouvelle méthode de préparation du sublimé corrosif, l'oxyde de mercure obtenu précédemment par l'action de l'acide azotique est donc remplacé par du sulfate basique de mercure.

L'acide mis en liberté dans les précédentes opérations peut facilement être concentré pour servir au traitement de nouvelles quantités de mercure.

On peut aussi décomposer le sulfate de mercure par l'hydrate de baryte, et traiter le mélange de sulfate de baryte et d'oxyde de mercure directement par l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfureux qui prend naissance par l'action de l'acide sulfurique sur le mercure peut servir soit à préparer du calomel par la méthode de M. Woehler (2) en faisant passer le gaz à travers une dissolution chaude de 1 partie de bichlorure de mercure dans 2,5 parties

(1) Cette réaction a été signalée, pour la première fois, par M. F. Mohr (voir *Commentar zur preussischen Pharmacopoe*, 1863, p. 336).

(2) *Polytechnisches Journal*, t. CXXXII, p. 434.

d'alcool, soit à la préparation de l'hyposulfite de soude ou du sulfite d'ammoniaque.

On peut également employer cet acide sulfureux pour décomposer l'hydrogène sulfuré, quoique dans ce traitement on ne puisse retirer que les 50 ou 60 centièmes du soufre. Le soufre restant forme de l'acide pentathionique qui, traité par une dissolution bouillante de soude, produit de l'hyposulfite de soude, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$2(S^5O^5) + 5(NaO,HO) + 25HO = 5(NaO,S^2O^2 + 5HO),$$

c'est-à-dire que 16 kilogrammes de soufre de l'acide pentathionique fournissent 124 kilogrammes d'hyposulfite de soude.

La propriété du chlorure de magnésium en solution aqueuse de dissoudre à chaud l'oxyde de mercure, observée d'abord par Berzelius (1), peut aussi être utilisée pour la préparation en grand du bichlorure de mercure (55,5 parties de chlorure de magnésium dissolvent 108 parties d'oxyde de mercure et donnent naissance à 135,5 parties de bichlorure de mercure; il se précipite de la magnésie). L'oxyde jaune de mercure obtenu en précipitant l'azotate par la soude caustique étant bien lavé, se dissout même à froid dans la dissolution de chlorure de magnésium. L'auteur propose d'employer les dissolutions contenant du chlorure de magnésium que l'on obtient dans le traitement de la *carnallite*. Même dans certains cas où la présence du chlorure de potassium est sans inconvénients, on peut dissoudre directement l'oxyde de mercure dans une solution chaude de carnallite; en évaporant à siccité, il reste une masse saline se composant de 2 équivalents de bichlorure de mercure et de 1 équivalent de chlorure de potassium. Ce sel double peut servir à la préparation des couleurs d'aniline tout aussi bien que le bichlorure de mercure pur.

Analyse des gaz renfermés dans les caisses de cémentation, par M. CAILLETET (2).

Les caisses contenaient 300 kilogrammes de fer fin en barres de 1 centimètre d'épaisseur séparées par des lits de charbon de bois broyé.

Au bout de 8 heures de chauffe au rouge clair, on a analysé le gaz des caisses, mais comme le fer n'était presque pas cémenté, on a

(1) Berzelius, *Jahresbericht* 1840, t. XXI, p. 142.

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XII, p. 111. Février 1865.

chauffé de nouveau pendant 32 heures, puis on a laissé refroidir lentement; les gaz ont été analysés; quant au fer, il était parfaitement cémenté.

Voici les résultats des deux analyses des mélanges gazeux que renfermaient les caisses.

	Au bout de 8 h. de chauffe.	Au bout de 32 h. de chauffe.
Acide carbonique	20,06	0,00
Oxyde de carbone	15,55	15,30
Hydrogène	26,60	39,80
Azote	37,79	44,90
	100,00	100,00

Préparation de l'or en poudre pour la dorure sur verre et sur porcelaine, par M. P. BRESCIUS (1).

L'or pulvérulent obtenu par précipitation du chlorure d'or au moyen du sulfate ferreux, de même que celui obtenu comme résidu insoluble de l'attaque d'un alliage d'or et d'argent par l'acide azotique, n'est pas suffisamment divisé pour pouvoir être employé avec avantage pour la dorure sur verre et sur porcelaine.

On préfère généralement précipiter l'or au moyen de l'azotate mercureux, quoique par ce moyen il soit bien difficile d'opérer une précipitation complète de l'or sans qu'il s'y mêle des quantités assez notables de chlorure mercureux. Le meilleur moyen est la précipitation de l'or par l'acide oxalique, mais à la condition d'opérer à froid et avec des liqueurs alcalines. L'or précipité par l'acide oxalique dans des liqueurs acides ou chaudes est également trop dense, quoique se présentant souvent sous forme de paillettes fines très-belles mais impropres à la dorure en question.

M. Brescius conseille d'opérer de la manière suivante :

On dissout 120 grammes d'or dans un mélange de 500 grammes d'acide azotique d'une pesanteur spécifique de 1,2 avec 1000 grammes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12. D'un autre côté on dissout 360 grammes de carbonate de potasse aussi pur que possible (2) dans cinq à six fois son poids d'eau pure et l'on filtre au besoin la dissolution pour l'avoir bien limpide. On sursature graduellement la solution acide de chlorure d'or par la liqueur alcaline en opérant dans une très-grande capsule en porcelaine pour éviter des pertes par dé-

(1) Dingler, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 217.

(2) Ou du carbonate de soude qui coûte moins cher et qu'on obtient plus facilement exempt de silice. E. K.

bordement. On étend le tout d'environ 4 litres d'eau et l'on ajoute ensuite une solution saturée et froide de 500 grammes d'acide oxalique.

Cette addition d'acide oxalique doit également être faite avec précaution, à cause du dégagement d'acide carbonique. On agite la liqueur d'une manière continue avec une baguette de verre, mais en ayant soin de ne pas frotter les parois de la capsule, parce que le précipité d'or y adhérerait assez fortement.

L'or se précipite sous la forme d'une poudre noirâtre, spongieuse, très-volumineuse. On la lave avec soin et on la dessèche d'abord très-lentement à une douce chaleur, puis en chauffant un peu plus fortement.

La poudre d'or ainsi préparée, appliquée d'après les procédés connus sur le verre et la porcelaine a toujours donné d'excellents résultats.

Il paraîtrait plus rationnel, pour éviter le dégagement gênant d'acide carbonique, de commencer par évaporer la dissolution d'or au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, de manière à chasser presque complétement l'excès d'acide; d'étendre ensuite d'eau, d'ajouter d'abord une solution de bicarbonate de soude en léger excès et puis une solution neutre ou légèrement alcaline d'oxalate de soude.

Rapport sur le coton-poudre, par M. SCOTT RUSSEL (1).

Le général Hay, directeur de l'Ecole de tir de Hythe, a expérimenté de nouvelles cartouches à la poudre-coton ; il a trouvé :

1° Que la poudre-coton ne salit pas le canon ;

2° Qu'elle produit moins de recul ;

3° Que la charge peut être diminuée des deux tiers et qu'alors le canon de l'arme ne s'échauffe plus;

4° Employée pour le canon, la poudre-coton a porté sur un espace de 1 pied de large et de 2 pieds de haut, à une distance de 457 mètres, et la déviation du centre a été seulement de 229 à 234 millimètres;

5° Pour les mines, la poudre-coton produit, à poids égal, 6 fois plus d'effet que la poudre ordinaire.

M. Abel ajoute que la poudre-coton bien préparée est d'une stabilité permanente et qu'on peut s'y fier.

La question de la poudre-coton n'est donc pas épuisée.

(1) *Les Mondes*, t. VII, p. 737. Comptes rendus des séances de l'Association britannique pour l'avancement des sciences.

Préparation et applications industrielles de l'acide phtalique et de l'acide benzoïque, par MM. DEPOUILLY frères (1).

Ces deux acides s'obtiennent, par les nouveaux procédés, directement au moyen de la naphtaline, matière première abondante et d'un prix très-bas, mais pour laquelle jusqu'à présent on n'a guère trouvé d'emploi.

L'acide benzoïque était jusqu'à ce jour un produit naturel, on pouvait l'extraire soit du benjoin, soit de l'urine des herbivores, principalement de l'urine de vache.

Le nouveau procédé est basé sur la transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque (2).

La plus récente application de l'acide benzoïque et la plus importante jusqu'à ce jour est dans la fabrication du bleu d'aniline.

Maintenant que ces deux acides vont devenir des produits commerciaux, ils pourront probablement trouver d'autres applications, surtout dans l'industrie de la teinture et de l'impression.

L'acide benzoïque est un acide *monobasique* formant des sels neutres avec toutes les bases, et, en outre, des sous-sels (sels basiques) avec l'alumine, le fer, le plomb. On ne peut le comparer qu'à l'acide acétique; seulement il ne contient pas d'eau, il est plus fixe et moins volatil, forme des sels moins solubles, des sous-sels insolubles ou à peu près, et surtout n'a pas la réaction acide énergique de l'acide acétique; c'est cependant un véritable acide, saturant complétement les bases, formant des sels véritablement neutres, et non des sels à réaction alcaline comme les acides gras et autres.

Sa propriété de former des sous-sels d'alumine, de fer, etc., en fait un bon précipitant pour les matières colorantes. On peut donc trouver là un nouveau mode pour les fixer sur tissus, surtout celles qui sont très-solubles, telles que les couleurs d'aniline; les sous-benzoates doivent, par la même raison, former de bons mordants.

L'acide phtalique, acide *bibasique*, forme avec toutes les bases des sels neutres, des sels acides et des sels doubles. Son type parmi les acides commerciaux serait l'acide oxalique. Il est plus fixe, moins décomposable par la chaleur ou par l'acide sulfurique; il a sur l'acide oxalique le grand avantage d'être un acide beaucoup moins énergique, attaquant moins les métaux, etc.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Mars 1865, p. 130.

(2) Ce procédé de préparation a été communiqué à la Société chimique. (Voir la note de MM. Depouilly frères dans ce volume, p. 163.)

Ces deux acides viendront augmenter le nombre trop restreint des acides organiques dont l'industrie peut tirer parti.

MM. Depouilly ont encore trouvé dans la série benzoïque de nouvelles couleurs, pouvant s'appliquer à la teinture et à l'impression.

De la réaction de la diastase sur la substance amylacée dans différentes conditions, par M. PAYEN (1).

M. Payen, après une série complète d'expériences, conclut de ses recherches :

1° Que la diastase exerce une action saccharifiante sur la dextrine;

2° Que cette action est contrariée par la présence de la glucose, mais qu'elle se manifeste de nouveau lorsque la glucose est éliminée;

3° Qu'en transformant par la fermentation la glucose en alcool, celui-ci ne mettant pas d'obstacle à la saccharification de la dextrine, la diastase continue son action; qu'ainsi dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, on peut transformer successivement, à quelques centièmes près, la totalité de la substance amylacée en glucose, en alcool, et en produits accessoires;

4° Qu'en faisant réagir dans des conditions favorables la diastase sur l'amidon, on peut non-seulement obtenir 33 centièmes de glucose, comme le prétendait M. Musculus, mais atteindre même le chiffre de 52,27 p. %, sans toutefois pouvoir le dépasser, et à plus forte raison l'amener à 87,91, comme deux observateurs ont prétendu l'avoir fait, en maintenant pendant quatre heures à + 40° la réaction de la diastase sur l'empois contenant 0,025 de fécule.

Sur les principes constituants de l'ivraie, par MM. LUDWIG et STAHL (2).

Les auteurs ont trouvé dans l'ivraie, outre la cellulose, le gluten et l'amidon :

1° Une matière grasse blanche neutre;

2° Un acide oléagineux dont la solution alcoolique est précipitable par l'acétate de plomb;

3° Une huile à saveur âcre, répandant en brûlant une odeur d'encens;

4° Une matière grasse, huileuse, à saveur âcre et amère, soluble dans l'alcool et dans l'éther;

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e sér., p. 363.

(2) *Arch. der Pharmacie*, t. IV, 119, p. 56; et *Journal de Pharmacie*, t. I, 4e série, p. 319.

5° Une autre qui, au contact de l'acide sulfurique affaibli et bouillant, se transforme en sucre et en acides volatils;

6° Un sucre incristallisable;

7° De l'acide tannique;

8° Un acide semblable à l'acide métapectique.

L'extrait aqueux contenait :

9° Du sulfate de potasse;

10° Des matières résineuses.

Analyse de la faine, par MM. BRANDL et RAKOWIECH (1).

Ce sont les propriétés toxiques de la noix du hêtre qui ont déterminé les auteurs à en faire l'analyse. A côté de l'albumine, de la fécule, de la résine, de la gomme et du sucre, ils y ont trouvé de l'acide citrique, de l'acide oxalique, du tannin, un alcaloïde liquide, qui est de la triméthylamine, enfin, comme matières grasses de la stéarine et de la palmitine.

Sur la solanine des pommes de terre, par M. HAAF (2).

La solanine se trouve surtout dans les pommes de terre trop jeunes ou trop vieilles et principalement dans les épluchures.

Dans les pommes de terre cuites à l'eau, la solanine est éliminée, pour la majeure partie, par voie de dissolution.

Voici les proportions de cette substance calculées sur 500 grammes :

	Tubercules germés.	Tubercules jeunes.
Le tubercule entier en contient	0,21	0,16
La partie charnue	0,16	0,12
Les épluchures	0,24	0,18

La solanine a été extraite en traitant la pomme de terre par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis par un lait de chaux, et reprenant le précipité par l'alcool bouillant, il s'écoule par la filtration une liqueur verte qui, évaporée, donne la solanine.

De la goëmine provenant du goëmon (*Fucus crispus*), **par M. BLONDEAU (3).**

Le goëmon est sans saveur, sans odeur, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'eau bouillante.

(1) *Chemical Centralbl.*, 1865, p. 144. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4[e] sér., p. 399.

(2) *New Repert. für Pharmacie*, t. XIII, p. 560. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4[e] sér., p. 396.

(3) *Comptes rendus*, t. LX, p. 860.

La solution aqueuse évaporée donne des plaques minces élastiques, semblables à des lames d'ichthyocolle.

Cette matière a été nommée *goëmine* par l'auteur; elle est neutre, se dissout à la longue dans l'acide chlorhydrique, vivement dans l'acide azotique en produisant des vapeurs nitreuses et de l'acide oxalique.

La goëmine est très-rapidement attaquée par l'eau régale; elle est aussi soluble dans la potasse; elle a la composition suivante, remarquable surtout par sa teneur considérable en azote :

Carbone	21,80
Hydrogène	4,87
Azote	21,36
Soufre	2,51
Oxygène	49,46
	100,00

Sur une cause particulière des taches rouges qu'on attribue en général au blanchiment, par M. Eugène BRUCKNER (1).

Ces taches affectaient la forme de barres transversales; elles étaient identiques à l'envers comme à l'endroit.

Leur forme et leur intensité variaient : tantôt elles étaient petites, présentant un centre très-foncé avec une auréole plus claire; tantôt c'étaient de grandes plaques d'un rose vif; d'autres fois elles semblaient avoir coulé sur un fil de chaîne et de trame, imitant la forme d'une petite croix.

Elles n'existaient pas dans les pièces qu'on prenait directement de la cuve de blanchiment pour les teindre en garance. Dès lors l'accident devait prendre naissance dans les opérations subséquentes.

Un examen minutieux de l'étendage où l'on suspend les pièces au sortir du blanchiment fit découvrir à l'auteur, sur la partie interne des tuiles, des croûtes cristallines qui s'en détachaient au moindre frottement. L'analyse de ces croûtes lui a démontré qu'elles consistaient en alun ammoniacal.

Il paraissait probable que c'était à ce sel qu'était due la formation des taches.

Pour s'en rendre compte, l'auteur a saupoudré de cette matière un échantillon mouillé et essoré. Suspendu pendant une nuit, puis dégommé et teint en garance, il a fourni le résultat qui a confirmé la prévision de l'auteur.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Mars 1865, p. 133.

En effet, il a pu reproduire toutes les variétés de taches qu'il avait observées dans les pièces.

Il a été dit que ces taches affectaient toujours la forme d'une barre transversale, se répétant à de certaines distances. Cette disposition provenait de la manière même dont les pièces sont suspendues. Ainsi, l'une des barres se produit sur la latte et l'autre dans le pli du bas. Ayant pris une pièce présentant ces taches, et l'ayant suspendue à l'étendage à air, de telle façon qu'une des barres correspondît au pli inférieur, les taches correspondantes vinrent se placer exactement sur les lattes.

La cause de la formation de cet alun est difficile à déterminer. L'acide sulfurique peut provenir des tissus de laine blanchis et ayant passé au soufroir, qu'on suspendait autrefois dans cet étendage déjà ancien; car en examinant la toiture d'un soufroir dont on ne se sert plus depuis plus de 15 ans, l'auteur la trouva tapissée de croûtes beaucoup plus considérables de ce même alun ammoniacal.

L'acide sulfureux, en attaquant l'argile des tuiles et en passant à l'état d'acide sulfurique, peut former du sulfate d'alumine : quant à l'ammoniaque, son existence n'a rien qui doive étonner; il y en a partout, et principalement dans une fabrique. M. Bruckner a constaté que cet alun ne contient que des traces de fer, encore bien que l'alumine ait été fournie par des tuiles rouges.

Procédé pour éclaircir les tuyaux de plumes, par M. HÉLOUIS (1).

Les bouts des plumes sont opaques, on les rend transparents en les trempant pendant un instant très-court dans le sable chaud.

Cette pratique demandant une certaine habileté et une main-d'œuvre considérable, M. Hélouis a songé à remplacer l'action du sable chaud par celle de la vapeur surchauffée.

Pour se rendre compte de l'efficacité du procédé, on a chauffé dans un bain de paraffine trois bouts de plumes renfermés dans trois tubes A, B, C. Le tube A contenait une plume sèche. Dans le tube B on avait introduit un peu d'eau, et la plume isolée devait se trouver immergée dans la vapeur. Le tube C avait été à demi rempli d'eau et une plume plongeait dans cette eau.

Après un quart d'heure d'exposition à la température de 115°, les trois tubes ont été ouverts. La plume isolée était restée opaque, celle

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XII, p. 26 (1865).

qui était dans l'eau s'était gonflée, ramollie, décomposée; celle qui plongeait dans la vapeur d'eau s'est trouvée seule éclaircie.

CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHARMACIE, A LA TOXICOLOGIE, A L'HYGIÈNE.

Préparation de l'anémonine, par M. DOBRASCHINKY (1).

On agite avec 1/10ᵉ de chloroforme l'eau distillée de l'*anemone pratensis;* on maintient le contact pendant quelques heures, puis on sépare les deux couches et on distille le chloroforme.

Le résidu, additionné d'alcool fort, est chauffé, puis abandonné à lui-même. L'anémonine ne tarde pas à se séparer en beaux cristaux.

Étude sur les causes de la solidification du baume de copahu par la chaux et la magnésie, par M. ROUSSIN (2).

L'auteur, après un grand nombre d'expériences, a reconnu que l'intervention de l'eau était nécessaire pour déterminer la combinaison de la résine du baume de copahu avec la chaux ou la magnésie et la solidification de ce composé.

Toute solidification est impossible si le copahu et la magnésie sont anhydres. Si ces deux corps ou seulement l'un d'eux contient la proportion d'eau nécessaire pour hydrater complétement la magnésie, la prise se produit, et si la proportion d'eau est insuffisante, la solidification est incomplète.

La quantité d'eau nécessaire s'élève à environ un vingtième du poids du baume de copahu employé.

Empoisonnement par l'application sur la peau de la teinture d'iode, par M. le doct. VIGLA (3).

Un émigrant indien présentait quelques ganglions tuméfiés dans la région parotidienne. On le badigeonna avec une forte solution de teinture d'iode, et le lendemain il présenta tous les symptômes de l'io-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. I, 4ᵉ série, p. 319; *New Repertor,* t. XIII, p. 559.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. I, 4ᵉ sér., p. 321.

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. I, 4ᵉ sér., p. 233.

disme. Malgré le traitement par l'amidon, la mort survint trente heures après ; l'autopsie ne présenta rien de très-particulier ; la vessie ne contenait que 45 gr. d'urine renfermant des traces d'iode.

Sur les champignons vénéneux, par MM. SICARD et SCHORAS (1).

Voici les conclusions par lesquelles les auteurs terminent leur mémoire :

1° Le principe vénéneux, qui existe dans plusieurs espèces de champignons, doit être considéré comme une matière basique ; il est susceptible de s'unir aux acides pour donner naissance à des sels ;

2° Ces sels, obtenus par un procédé décrit, sont extrêmement vénéneux. L'emploi d'une quantité infiniment petite, dans les expériences, était toujours mortelle pour les grenouilles. Une petite quantité suffisait également pour tuer un chien, et, ce qui serait très-remarquable, les effets de cette matière seraient les mêmes que ceux auxquels donne lieu la curarine.

Sur quelques antiseptiques, par M. ROBIN (2).

M. Robin rappelle, à propos d'un article de M. Vogel de l'année passée sur l'action calmante des vapeurs de goudron, qu'il a la priorité sur ce sujet par ses mémoires de 1849 et 1851.

Il ajoute encore que le mélange de sulfite et d'hyposulfite de zinc qu'il a proposé en 1846, et qui provient de l'action du zinc sur l'acide sulfureux par voie humide, est employé avec avantage pour l'embaumement et la conservation des cadavres destinés aux études anatomiques (3). Or, d'après MM. Bouchardat, Malaguti, Pelouze et Fremy, on considère M. Sucquet comme le promoteur de ce composé, tandis qu'il aurait seulement eu le mérite de l'introduire dans la pratique, en suivant le conseil de M. Robin. Bw.

Absorption rapide des substances cristallisées, par M. le doct. BENCE JONES (4).

Quelques substances sont absorbées très-rapidement par les tissus vasculaires et non vasculaires de l'organisme vivant.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 847.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e série, p. 311.

(3) *Gazette des Hôpitaux* pour 1846, p. 104 et 592 ; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXX, p. 48, et t. XXXIV, p. 422.

(4) *The Chemical News*, 17 mars 1865.

M. le docteur Bence Jones a fait absorber des sels de lithine à deux cochons d'inde.

L'un d'eux, tué 2 h. 1/2 après cette absorption, avait du lithium dans le cartilage de la hanche.

L'autre, tué au bout de 8 heures, avait du lithium dans le cristallin de l'œil.

Sur le lait de la chamelle à deux bosses, par M. CHATIN (1).

Ce lait est d'une blancheur parfaite, il couvre bien mieux le verre que le lait de vache, ses globules étant beaucoup plus nombreux et de moitié plus petits.

Sa densité est 1,042; celle du lait de vache n'est que 1,034; cette différence semble provenir de la proportion de lactine qui est 58/1000 dans l'un et seulement 50/1000 dans l'autre.

Enfin les matières protéiques (caséum et albumine) entrent pour 40 %, encore un peu plus que dans le lait de vache.

Sur la préparation du biscuit de viande, par M. GAIL-BORDES (2).

L'invention du biscuit de viande (*meat-biscuit*) de M. Gail-Bordes, de Galveston, a introduit un notable perfectionnement dans la conservation des matières alimentaires.

La viande, séparée des os, est hachée, puis bouillie avec de l'eau jusqu'à ce que toutes les parties solubles se soient dissoutes; on enlève alors la graisse et les fibres insolubles, et l'on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse.

On ajoute à ce sirop de la farine de blé, de manière à faire une pâte épaisse, que l'on cuit comme le pain ordinaire. Ce biscuit se conserve longtemps et constitue un excellent aliment concentré, qui peut être très-utile pour l'approvisionnement des armées, etc.

A l'exposition de Londres, on a pu voir quelques échantillons de ce biscuit. Dans son rapport, M. Lyon-Playfair en a parlé très-favorablement : « Cette préparation, dit-il, est d'une excellente qualité et depuis longtemps on n'en a pas eu de pareille.... Je dus m'assurer que la substance animale s'y trouvait dans un parfait état de conservation et exempte de toute pourriture; c'est ce qui se confirma... La fécule de la farine n'avait souffert aucune décomposition, ce qui n'aurait pas manqué d'arriver en présence d'une substance animale en putréfaction... »

(1) *Jornal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e série, p. 264.

(2) R. Boettger, *Polytechn. Notitzblatt*, 1865, p. 106.

L'inventeur a obtenu l'un des cinq grands prix fixés par la classe des substances alimentaires.

En Allemagne, M. Siemens, de Hohenheim, a réussi récemment à préparer ce biscuit en suivant une méthode calquée sur celle de M. Gail-Bordes.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE.

Faits concernant la betterave, par M. STAMMER (1).

M. Stammer expose que pour calculer le rendement en sucre d'un champ de betteraves, il ne faut pas analyser une seule betterave' puisque dix, venues à la file l'une de l'autre, lui ont donné des résultats différents.

L'auteur parle d'un champ de betteraves pauvres attenant à une fabrique de sucre de betteraves, et qu'on a reconnues être riches en chlorures. Le champ avait été arrosé avec les eaux de lavage de la fabrique et n'avait pas été fumé cette année-là.

Études et expériences sur le sorgho à sucre, par M. JOULIE.

L'auteur a étudié le sorgho à sucre à divers points de vue, en opérant sur la variété à glumes noires.

Au point de vue agricole, il a reconnu que le rendement du sorgho en matières sèches, par hectare, est de 22,135 kilogrammes, chiffre trois fois plus considérable que celui de la betterave, mais que la culture de cette plante demande au sol une grande quantité d'azote (261 kilogr. par hectare) et 970 kilogr. de matières minérales.

L'auteur ajoute cependant qu'il pense que le sorgho est une de ces plantes qui prennent la plus grande partie de leur azote à l'atmosphère, et quant aux matières minérales, on pourrait les rendre au sol sous forme d'engrais lorsqu'on en aurait extrait les produits utiles (sucre et alcool).

Au point de vue de la composition du jus sucré du sorgho, l'auteur a trouvé qu'il était formé de :

1° sucre cristallisable	73,8
2° sucre réducteur	10,6

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 392. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e sér., p. 239.

La densité du jus augmente pendant toute la durée de la végétation et cette augmentation porte surtout sur le sucre proprement dit, tandis que les sucres réducteurs de la liqueur de Barreswil restent stationnaires ou demeurent lorsque la végétation est arrivée à l'apparition des épis.

Un hectare de sorgho donnerait d'après cela :

4071 k. de sucre cristallisable et seulement 357 k. de sucre réducteur pouvant fournir 28 hectolitres d'alcool absolu.

La betterave, dans les mêmes conditions, ne donne que 1600 kil. de sucre cristallisable, soit 13 hectolitres d'alcool absolu.

M. Joulie a enfin terminé l'étude du sorgho à sucre par celle des semences de cette plante; il a remarqué que, décortiquée, la semence donnait une farine d'un blanc rosé, contenant un peu plus de cellulose et un peu moins de fécule que la farine de blé, et pouvant fournir un excellent pain lorsqu'elle est mélangée en partie avec du froment, ou tout au moins donner lieu à 15 0/0 d'amidon, 6 à 7 0/0 d'alcool et comme résidu à un engrais très-riche en azote.

Analyse d'un engrais trouvé dans une grotte, par M. HARDY (1).

On a découvert récemment dans une grotte située à Chaux-les-Ponts, à 16 kilomètres de Vreuil, qui depuis un temps immémorial est hantée par des chauves-souris, une quantité énorme de débris animaux : 700 à 800 mètres cubes. Ces débris constituent une masse molle qui se dessèche aisément à l'air et dans un échantillon. M. Hardy a trouvé 55 de matière organique proprement dite (contenant 12,2 d'azote à l'état d'ammoniaque), 8,3 de phosphate de chaux et 24,3 de matières minérales.

Evidemment une pareille matière doit être un excellent engrais ; on lui a donné le nom de *guano de chauve-souris*.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Nouveau bain révélateur par M. A. B. CROCKETT (2).

L'auteur, faisant avec M. A. E. Veuil des recherches sur le développement des négatifs, s'est convaincu que de tous les bains révélateurs, celui qui donne les meilleurs résultats est le suivant :

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1044.

(2) *The Philadelphia photographer.*

Eau (pure)	1000 c.c.
Sulfate de potasse	15,5
Protosulfate de fer	23,5
Sulf. double de fer et d'ammoniaque	31,0

A cette solution on ajoute :

Ammoniaque	2 gouttes
Acide acétique	62 c.c.
Alcool	Q. S.

Le sulfate de potasse doit être cristallisé et parfaitement neutre.

Niellophotypie, par M. DAEMS.

M. Daems, photographe belge, vient de publier sous ce titre un procédé héliographique dont voici la substance :

Collodion.

I.	Ether	100 grammes
	Alcool	100 —
	Coton azotique	10 —
II.	Alcool	200 grammes
	Iodure d'ammonium	5 —
	— de cadmium	4 —
	— de zinc	1 —
	Bromure d'ammonium	2 —
	— de cadmium	2 —
	Fluorure d'ammonium	0,2 —

Ces deux solutions doivent être parfaitement mélangées après un jour entier de repos.

On reste dix jours sans ouvrir le flacon, puis on en prend la quantité nécessaire pour opérer un jour ou deux, et on ajoute la solution suivante qu'on laisse tomber goutte à goutte jusqu'à ce que le collodion ait atteint le ton doré du vin de Madère :

Alcool	100 grammes
Iode	à saturation

Bien agiter le flacon après chaque addition de cette solution.

Bain d'argent :

Eau distillée	1000 grammes
Azotate d'argent	70 —

Acide azotique jusqu'à ce que le papier de tournesol soit rougi.

Eau distillée	1000 grammes
Azotate d'argent fondu	80 —

Acide azotique jusqu'à ce que le papier de tournesol soit rougi.

Si l'image est voilée, ajouter quelques gouttes d'acide acétique cristallisable.

Si le voile persiste, laisser reposer le bain pendant 24 heures.

Révélateur :

I.	Eau	1250 grammes
	Sulfate de fer	38 —
	Azotate de potasse	20 —
II.	Acide borique	14 grammes
	Alun	2 —
	Alcool	20 —

Après un jour de repos, mêler les deux solutions. Laisser déposer pendant 15 ou 20 jours au moins et filtrer.

Pour renforcer, il suffira le plus souvent d'ajouter quelques gouttes de solution d'argent à 4 p. °/₀. On n'usera de l'acide pyrogallique que lorsqu'on voudra avoir une grande vigueur de ton, et alors on emploiera ce réactif comme il suit :

Après avoir parfaitement lavé le cliché, verser dessus :

Eau	1000 grammes
Acide pyrogallique	4 —
— citrique	2 —
Alcool	70 —

Ajouter quelques gouttes de la solution d'argent à 4 p. °/₀ et renforcer comme à l'ordinaire.

Photographie sur émail blanc, par M. D'ORSZOGH (1).

L'auteur a eu l'idée de pratiquer le transport du collodion, procédé Moitessier, sur des plaques métalliques revêtues d'un émail blanc, et il a obtenu ainsi des résultats très-remarquables, plus beaux que les meilleurs portraits du daguerréotype. En couvrant ces transports de collodion d'un vernis, on les rend inaltérables à l'air, mais ce ne sont pas des photographies *émaillées*.

(1) *Les Mondes*, t. VII, p. 545.

FIN DU TOME TROISIÈME (NOUVELLE SÉRIE).

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME TROISIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

N

O

P

R

S

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES

(TOME TROISIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

E

F

G

H

I

K

L

T

U

V

W

Y

N DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

(TOME TROISIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

ERRATA :

Page 331, ligne 31 :

Au lieu de : usines; *lisez*, mines.

Page 331, ligne 36 :

Au lieu de : manière de voir, ne...; *lisez*, manière de voir. Ne....

Page 332, ligne 13 :

Au lieu de : pains dessèché; *lisez*, pierres à lécher.

Page 332 : ligne 20 :

Au lieu de : 1 fr. 82; *lisez*, 1 fr. 74.

